ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

85. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

FÜNFUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 339 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1933

Unveränderter Nachdruck 1969

Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH. · München 22 · Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 29. August 1933.

Seite

V. v. Keussler, Über das Spektrum des doppelt ionisierten Neons im extremen Ultraviolett. (Eingegangen am 11. Juli 1933) 1

R. Frisch und **O. Stern,** Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 24.) Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1933) 4

I. Estermann und **O. Stern,** Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 27.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1933) 17

G. C. Wick, Über das magnetische Moment eines rotierenden Wasserstoffmoleküls. (Eingegangen am 27. Mai 1933) 25

Fritz Weischedel, Zur Diffusion von Metallen in Quecksilber. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1933) 29

E. Schmid und **G. Siebel,** Über die Mischkristallbildung bei ein- und vielkristallinem Material. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1933) 36

Erich Mollwo, Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1933) 56

Artur Klimmeck, Die Größenbestimmung von Ultramikronen mit dem Interferenzmikroskop. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1933) . . 68

Bengt Edlén, Wellenlängen der Vakuumfunkenspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff im extremen Ultraviolett. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1933) 85

Cornel Lanczos, Zur Hamiltonschen Dynamik des Funktionenraumes. (Eingegangen am 10. Juli 1933) 107

P. Görlich, Bemerkung zu J. H. de Boer und M. C. Teves: Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxyd-Kathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1933) 128

Seite

G. Mönch und **R. Stühler,** Bemerkung zu der Arbeit von R. Deaglio: „Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit". Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1933) 131

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 4. September 1933.

I. Estermann und **O. Stern,** Eine neue Methode zur Intensitätsmessung von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 28.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933) 135

A. v. Engel, R. Seeliger und **M. Steenbeck,** Über die Glimmentladung bei hohen Drucken. (Mitteilung aus dem Seminar für Theoretische Physik zu Greifswald und der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke A.-G. in Berlin-Siemensstadt.) Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1933) 144

L. Rohde und **H. Schwarz,** Elektrische und optische Messungen an Hochfrequenzgasentladungen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1933) 161

H. Voss, Untersuchungen über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante von Argon und Sauerstoff mit einer neuen Resonanzmethode. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1933) 172

H. Hellmann, Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte. (Eingegangen am 20. Juli 1933) 180

Roman Smoluchowski, Auslöschung der Fluoreszenz des Tellurdampfes durch magnetische Felder. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1933) 191

J. Barnóthy, Bemerkungen zur Atomzertrümmerung durch Ultrastrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1933) 201

E. G. Steinke, Bemerkungen zu vorstehender Arbeit des Herrn J. Barnóthy. (Eingegangen am 3. August 1933) 210

Robert Schnurmann, Die magnetische Ablenkung von Sauerstoffmolekülen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 26.) Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1933) 212

Herbert Claësson, Schwache Linien des L-Spektrums bei 79 Au und 74 W. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1933) 231

Kurt Hans v. Klitzing, Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der magnetooptischen Drehung des Nickels. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1933) 240

F. Keller und **W. R. Lehmann,** Experimentelle Bestimmung der Randkorrektur für Plattenkondensatoren verhältnismäßig kleinen Durchmessers und großer Dicke. (Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1933) 253

Seite

Erik Svensson und **Folke Tyrén**, Eine Untersuchung über das Bandenspektrum des ionisierten Cadmiumhydrids. (Eingegangen am 12. Juli 1933) . . . 257

B. Venkatesachar und **T. S. Subbaraya**, Neutronen und magnetische Kernmomente. (Eingegangen am 20. Juni 1933) 264

A. Jablonski, Eine Bemerkung zur Arbeit der Herren H. Kuhn und S. Arrhenius: „Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege." (Eingegangen am 3. Juli 1933) 268

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 14. September 1933.

C. Hawley Cartwright und **M. Czerny**, Dispersionsmessungen am NaCl im langwelligen Ultrarot. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1933) 269

Wilfried Meyer, Über die Elektrizitätsleitung anorganischer Stoffe mit Elektronenleitfähigkeit. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1933) 278

Reinhold Fürth, Einige Bemerkungen zum Problem der Neutronen und positiven Elektronen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag.) (Eingegangen am 26. Juli 1933) 294

W. Hanle, Die Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Thalliumfluoreszenz. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933) 300

W. Hanle, Die Trägheitslosigkeit des diamagnetischen Faradayeffekts. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933) 304

O. Stierstadt, Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. II. Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei transversaler Magnetisierung. Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933) 310

W. Messerschmidt, Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1933) 332

A. Matthias, **B. v. Borries** und **E. Ruska**, Eine neue Form des Strom-Meßsystems am Kathodenstrahloszillographen. (Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1933) 336

Hans Kopfermann und **N. Wieth-Knudsen**, Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Kryptons. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1933) 353

Manohar S. Desai, Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodid-Dampf. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1933) 360

G. Wolfsohn, Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. V. Ein Interferometer für Dispersionsmessungen im Schumanngebiet. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juli 1933) 366

K. Diebner, Erweiterung der Grenzen für die Anwendung des Vakuum-Duanten-Elektrometers. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1933) . . . 373

Seite

R. Schmid, Dublett und Staggering in den einfachen Emissionsbanden des Kohlendioxydspektrums. (Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juli 1933) 384

H. Bethe und **H. Fröhlich,** Magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen. Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von Frenkel. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1933) 389

Wolfgang Kroll, Zur Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle. (Eingegangen am 1. August 1933) 398

Mizuho Satô, Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. III. (Eingegangen am 19. Juni 1933) 403

A. Filippov und **I. Islamov,** Über das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Resonanzlinien des Silbers. (Eingegangen am 26. Juni 1933) 409

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 23. September 1933.

Walter Kramer, Die Absorption der durchdringenden Strahlung in Wasser und die Analyse der Absorptionsfunktion. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1933) 411

Ernst Lenz, Durchdringungsvermögen und Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1933) 435

P. Pfundt, Druckabhängigkeit der Restionisation bei Ultrastrahlungsmessungen. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1933) 439

E. Körner, Zur Druckabhängigkeit der Restionisation. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1933) 442

Josef A. Priebsch, Druckabhängigkeit der Restionisation. Mit 1 Abbildung (Eingegangen am 4. August 1933) 448

V. Weisskopf, Die Streuung des Lichts an angeregten Atomen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juni 1933) 451

Paul Karlson, Über das Bogenspektrum von Cer. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. August 1933) 482

Heinz Nitka, Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1933) 504

J. Ghosh, Das Gravitationsfeld des Elektrons. (Eingegangen am 20. Juni 1933) 511

Theodor Förster, Zur Polarisation von Elektronen durch Reflexion. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. August 1933) 514

Bernhard Abendroth, Über den Einfluß der adsorbierten Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1933) 530

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 30. September 1933.

Seite

Walther Gerlach, Die magnetische Suszeptibilität des Argons. Nach Messungen von A. Roth. (Eingegangen am 10. August 1933) 545

W. Hanle und **K. Larché,** Die Resonanzfunktion beim Stoß zweiter Art. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1933) 548

Gilberto Bernardini, Über die Anregung der Neutronen in Beryllium. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1933) . . 555

C. Müller und **A. Wetthauer,** Über das Brechungsvermögen von Quarzglas im kurzwelligen Ultrarot. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1933) 559

H. Ebert, Darstellung der Strömungsvorgänge von Gasen bei niedrigen Drucken mittels Reynoldsscher Zahlen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1933) 561

L. S. Ornstein und **J. Key,** Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien von Na. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1933) 565

B. Cabrera und **H. Fahlenbrach,** Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution. 1. Die primären Alkohole, Nitrobenzol und Metakresol. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1933) 568

Bruno Zipprich, Über einen Proportionalverstärker zum Nachweis einzelner Korpuskularteilchen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1933) 592

W. E. Laschkarew und **I. D. Usyskin,** Die Bestimmung der Lage der Wasserstoffionen im NH_4Cl-Kristallgitter durch Elektronenbeugung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1933) 618

W. E. Laschkarew, E. W. Bärengarten und **G. A. Kuzmin,** Beugung langsamer Elektronen an Graphiteinkristallen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1933) 631

A. Filippov und **W. Prokofjew,** Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien des Thalliums. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1933) 647

N. Akulov und **E. Kondorsky,** Über Mechanostriktion und ΔE-Effekt. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1933) 661

J. M. W. Milatz, Über den Einfluß von Raumladungserscheinungen bei der Messung von Anregungsfunktionen. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1933) 672

Mizuho Satô, Entgegnung auf die Bemerkung K. Sittes zu meiner Abhandlung „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." (Eingegangen am 17. Juli 1933) 676

Kurt Sitte, Zu der Entgegnung von Satô auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." (Eingegangen am 6. August 1933) 677

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 14. Oktober 1933.

Seite

O. Mohr, Die Abhängigkeit der Mindestspannung der elektrolytischen Ventilwirkung von den maßgebenden Variablen. (Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1933) 679

Siegfried Flügge, Zur Theorie der Bremsung schneller Elektronenstrahlen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1933) 693

O. Stierstadt, Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. III. Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei longitudinaler Magnetisierung. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1933) 697

M. Kersten, Über den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls ferromagnetischer Stoffe. (Zur Deutung des Elinvars.) (Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1933) 708

Wilhelm Lehfeldt, Über die elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1933) 717

R. H. Messner, Der Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten leichter Elemente im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1933) 727

Georg Orbán, Brechung von Röntgenstrahlen an Glas. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1933) 741

L. S. Ornstein und **P. Stoutenbeek,** Depolarisation der Raman-Strahlung von Flüssigkeiten. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1933) . . . 754

H.-G. Sossinka, B. Schmidt und **F. Sauerwald,** Die Frage nach der gittergeometrischen Bedingtheit der Gleitflächen in Kristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1933) 761

R. Becker, G. Heller und **F. Sauter,** Über die Stromverteilung in einer supraleitenden Kugel. (Eingegangen am 20. August 1933) 772

Raschco Zaycoff, Integrale Theorie von Feld und Materie. (Eingegangen am 11. August 1933) 788

Berichtigung 794

Autorenregister 795

Namenregister für Band 81 bis 85 799

Über das Spektrum des doppelt ionisierten Neons im extremen Ultraviolett.

Von **V. v. Keussler** in Potsdam.

(Eingegangen am 11. Juli 1933.)

Mit Hilfe eines Vakuumgitterspektrographen mit streifendem Lichteinfall wurde das Ne III-Spektrum im kurzwelligen Wellenlängenbereich aufgenommen. Die den Kombinationen des Grundterms $2p\,{}^3P_{0,1,2}$ mit den höher gelegenen Termen $3s\,({}^4S)\,{}^3S_1$, $3d\,({}^4S)\,{}^3D_{1,2,3}$, $3s\,({}^2D)\,{}^3D_{1,2,3}$ und $3s\,({}^2P)\,{}^3P_{0,1,2}$ entsprechenden Multiplette sind aufgefunden und gemessen worden.

Das Spektrum des doppeltionisierten Neons (Ne III) ist im Gebiet zwischen 3000 und 2000 Å von de Bruin[1]) analysiert worden, wobei eine Reihe von Multipletten auf Kombinationen zwischen Termen mit der Hauptquantenzahl 3 zurückgeführt worden ist. Boyce und Compton[2]) haben im Gebiet des Vakuumultravioletts die PP'-Gruppe $2s^2p^4\,{}^3P - 2sp^5\,{}^3P$, sowie zwei Einzellinien gefunden, welche sie den Kombinationen des $2sp^5\,{}^1P$-Terms mit dem tiefsten ^1D- bzw. ^1S-Term zuordnen. Auch geben sie an, den Grundterm zu 511700 cm^{-1}, 63,2 Volt Ionisierungsspannung, die Seriengrenzen ^2D und ^2P zu 545350 bzw. 566517 cm^{-1}, vom Grundterm aus gerechnet, geschätzt zu haben, ohne die Wellenlängen der Linien, auf Grund derer die Schätzung erfolgt ist, anzuführen. In dem von MacInnes und Boyce[3]) herausgegebenen Wellenlängenverzeichnis ultravioletter Linien sind von Shenstone bzw. von Compton und Boyce gemessene, anderweitig nicht veröffentlichte kurzwellige Linien angeführt, welche dem Ne III-Spektrum zugeordnet werden, deren Zusammengehörigkeit nicht zu ersehen ist. Ihre Wellenlängen sind anscheinend sehr wenig genau.

Bei einer Untersuchung über das Spektrum des doppelt ionisierten Argons[4]) war es mir durch Benutzung eines Gitterspektrographen mit streifendem Einfall möglich, genaue Wellenlängenmessungen im Gebiet des kurzwelligen Vakuumultravioletts auszuführen und eine sichere Einordnung der Liniengruppen zu treffen. Die Methode der streifenden Inzidenz

---

[1]) T. L. de Bruin, ZS. f. Phys. **77**, 505, 1932.

[2]) J. C. Boyce u. K. T. Compton, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 656, 1929.

[3]) J. M. MacInnes u. J. C. Boyce, Wave Lengths of the Extreme Ultra-Violet Lines from Gas Discharges. Second Printing. Oktober 1930. Maschinenschrift.

[4]) V. v. Keussler, ZS. f. Phys. **84**, 42, 1933.

gestattet es infolge der wesentlich größeren Dispersion, die für die Einordnung der Linien erforderliche hohe Meßgenauigkeit zu erzielen, ganz abgesehen davon, daß es erst durch ihre Anwendung überhaupt möglich ist, im kurzwelligen Gebiet intensive Spektren zu erhalten. Mit derselben Apparatur sind jetzt Aufnahmen des Ne III-Spektrums gemacht worden, wobei alle zu erwartenden Kombinationen des Grundterms mit höher gelegenen Termen gefunden und genau gemessen werden konnten.

Etwa ein Liter sehr reines Neon, welches weniger als 0,1 % Helium enthielt, stand zur Verfügung. Das Gas wurde durch das Ringentladungsgefäß einfach abgepumpt und der Druck durch ein Nadelventil reguliert. Bei entsprechender Länge der Vorschaltfunkenstrecke erschienen im kurzwelligen Gebiet des verhältnismäßig linienarmen Spektrums isolierte Liniengruppen, welche das Aussehen von Tripletten hatten und auch ohne genaue Messung sofort als die gesuchten Termkombinationen zu erkennen waren. Als Verunreinigungen traten vorzugsweise O III, N III und C III auf, welche als Normalien benutzt wurden. Wasserstofflinien fehlten vollständig. Die Ausmessung der Ne III-Linien erfolgte in zweiter Ordnung. Die Berechnung der Wellenlängen geschah durch kubische Interpolation. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Intensität	Wellenlänge	Wellenzahl	Einordnung
3	313,948	318 524	$2\,p\,{}^3P_0 - 3\,s\,({}^4S)\,{}^3S_1$
7	313,685	318 791	$2\,p\,{}^3P_1 - 3\,s\,({}^4S)\,{}^3S_1$
7	313,039	319 449	$2\,p\,{}^3P_2 - 3\,s\,({}^4S)\,{}^3S_1$
3	283,894	352 244	$2\,p\,{}^3P_0 - 3\,s\,({}^2D)\,{}^3D_1$
5 *u*	283,690	352 497	$2\,p\,{}^3P_1 - 3\,s\,({}^2D)\,{}^3D_{1,\,2}$
6	283,206	353 100	$2\,p\,{}^3P_2 - 3\,s\,({}^2D)\,{}^3D_2$
3 *u*	283,178	353 135	$2\,p\,{}^3P_2 - 3\,s\,({}^2D)\,{}^3D_{1,\,2}$
2	267,709	373 540	$2\,p\,{}^3P_0 - 3\,s\,({}^2P)\,{}^3P_1$
3 *u*	267,516	373 809	$2\,p\,{}^3P_1 - 3\,s\,({}^2P)\,{}^3P_{0,\,1,\,2}$
3 *u*	267,059	374 449	$2\,p\,{}^3P_2 - 3\,s\,({}^2P)\,{}^3P_{1,\,2}$
2	251,726	397 257	$2\,p\,{}^3P_0 - 3\,d\,({}^4S)\,{}^3D_1$
2	251,558	397 523	$2\,p\,{}^3P_1 - 3\,d\,({}^4S)\,{}^3D_{1,\,2}$
2 *u*	251,145	398 176	$2\,p\,{}^3P_2 - 3\,d\,({}^4S)\,{}^3D_{1,\,2,\,3}$

Das Triplett $2\,p\,{}^3P_{0,\,1,\,2} - 3\,s\,({}^4S)\,{}^3S_1$ war an der Schärfe der Linien leicht zu erkennen. Die Einordnung der beiden nächstfolgenden Multiplette wird durch Anwendung des Gesetzes der irregulären Dublette auf die aus den Linienfrequenzen berechneten Termdifferenzen $3s({}^2D)\,{}^3D - 3s({}^4S)\,{}^3S$ bzw. $3s({}^2P)\,{}^3P - 3s({}^4S)\,{}^3S$ in der Reihe O I, F II, Ne III bestätigt. Die aus den Linienfrequenzen des kurzwelligsten Multipletts, beispielsweise

der Linie $2p\ ^3P_0 - 3d\ (^4S)\ ^3D_1$ und der Linie $2p\ ^3P_0 - 3s\ (^4S)\ ^3S_1$, berechnete Termdifferenz $3d\ (^4S)\ ^3D_1 - 3s\ (^4S)\ S_1$ stimmt mit der durch Addition der Frequenzen der von de Bruin gemessenen langwelligen Linien im System mit der Grenze $^4S\ 3s\ ^3S_1 - 3p\ ^3P$ und $3p\ ^3P - 3d\ ^3D_1$ genau überein. Das Auftreten der P—D-Kombination im Ne III-Spektrum in der Ringentladung ist insofern bemerkenswert, als Kombinationen mit D-Termen im Triplettsystem des Ar III-Spektrums in der Ringentladung vollständig fehlten, doch reicht das zur Verfügung stehende Material nicht aus, um an eine Diskussion der Ursachen dieses verschiedenen Verhaltens heranzugehen.

Vorliegende Untersuchung ist durch Bewilligung eines Forschungsstipendiums seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ermöglicht worden. Ich möchte auch an dieser Stelle der Notgemeinschaft meinen besten Dank aussprechen. Für Überlassung des Neongases bin ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen und dem Leiter des Kältelaboratoriums der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Herrn Prof. Dr. W. Meissner, zu Dank verpflichtet. Herrn W. Grotrian danke ich für sein Interesse am Verlauf der Arbeit.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, Juli 1933.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 24.)

Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I.

Von **R. Frisch** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Mai 1933.)

Strahlen aus Wasserstoffmolekülen wurden nach der Methode von Gerlach und Stern magnetisch abgelenkt und so ihr magnetisches Moment bestimmt. Die Messungen an Parawasserstoff ergaben das von der Rotation des Moleküls herrührende magnetische Moment zu etwa 1 Kernmagneton ($^1/_{1840}$ Bohrmagneton) pro Rotationsquant. Die Messungen an Orthowasserstoff ergaben das magnetische Moment des Protons zu 2 bis 3 Kernmagnetonen (nicht 1 Kernmagneton, wie bisher vermutet wurde).

In den bisherigen Arbeiten des hiesigen Instituts ist seit jeher[1]) betont worden, daß die Molekularstrahlmethode die Möglichkeit gibt, sehr kleine Momente zu messen, die anderen Methoden nicht zugänglich sind. Den ersten Versuch in dieser Richtung stellt die Arbeit von Knauer und Stern[2]) dar, in der das magnetische Moment des H_2O-Moleküls in der erwarteten Größenordnung ($\sim^1/_{1000}$ Bohrmagneton) nachgewiesen wurde. Während aber damals selbst die Messung der Größenordnung nur durch einen besonderen Kunstgriff (Intensitätsmultiplikator) möglich war, gibt die inzwischen erfolgte Entwicklung der Molekularstrahlmethode, insbesondere der Methoden zur Intensitätsmessung[3]), die Möglichkeit einer quantitativen Messung solch kleiner Momente.

Gerade die Untersuchung des H_2 war schon lange beabsichtigt und zwar aus folgenden Gründen. Erstens sollte die Messung bei H_2 *experimentell* besonders gut durchführbar sein: Denn man kann bei Wasserstoff Strahlen von sehr tiefer Temperatur verwenden und damit besonders große Ablenkung erreichen, da die Ablenkung ceteris paribus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional ist; außerdem war gerade bei Wasserstoff eine empfindliche und quantitative Meßmethode für die Intensität des Strahles im hiesigen Institut gut durchgearbeitet und vielfach erprobt. Zweitens sind aber die Versuche bei Wasserstoff auch vom *theoretischen*

[1]) Bereits U. z. M. Nr. 1; O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 751, 1926.
[2]) U. z. M. Nr. 3; F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **39**, 780, 1926.
[3]) U. z. M. Nr. 10; F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929; U. z. M. Nr. 14; J. B. Taylor, ebenda **57**, 242, 1929.

Standpunkt besonders interessant, namentlich seit der Entdeckung des Ortho- und Parawasserstoffs. Vor allem bietet sich die Möglichkeit einer Messung des magnetischen Moments des Protons, einer Größe, die experimentell bisher nicht zugänglich war, dabei aber ihrer Art nach, als eine Eigenschaft der positiven Elementarladung, besonderes Interesse beansprucht.

Das mechanische Moment des Protons ist mit großer Sicherheit bekannt; es ist gleich dem des Elektrons $= \frac{1}{2}\frac{h}{2\pi}$. Das magnetische Moment des Elektrons ist $2\frac{e}{2mc}\cdot\frac{1}{2}\cdot\frac{h}{2\pi}$ (ein Bohrmagneton $= 0{,}9\cdot 10^{-20}$ CGS für ein Elektron bzw. 5600 CGS pro Mol); nimmt man an, daß für das magnetische Moment des Protons dieselbe Formel gilt (eine Annahme, die durch die Diracsche Theorie des Elektrons nahegelegt wird), so würde dieses im Verhältnis der Massen, also 1840mal kleiner sein ($0{,}5\cdot 10^{-23}$ CGS für ein Proton bzw. 3 CGS pro Mol). Wir wollen diese Größe im folgenden wie bisher (U. z. M. Nr. 1, l. c.) als *ein Kernmagneton* bezeichnen.

Der unmittelbare Zweck der vorliegenden Arbeit war also die Untersuchung des Wasserstoffs mit dem Ziele einer Bestimmung des Protonenmoments. Darüber hinaus aber sollte ganz allgemein eine Apparatur zur Messung von magnetischen Momenten von der Größenordnung Kernmagneton entwickelt werden. In erster Linie sind Messungen von magnetischen Kernmomenten für Fragen der Kernstruktur von Wichtigkeit und könnten die Bestimmungen aus der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien kontrollieren und ergänzen. Außerdem gibt es noch andere Fälle, wo Momente dieser Größenordnung auftreten, z. B. bei der Rotation von Molekülen, diamagnetische Momente usw.

Experimentelle Anordnung. Die experimentelle Anordnung war die übliche bei der magnetischen Ablenkung von Molekularstrahlen, nur mußte infolge des kleinen magnetischen Moments der Strahl sehr lang und schmal gemacht werden, und die Inhomogenität recht groß, also auch die Höhe des Strahles sehr klein, um gut meßbare Ablenkungen zu erhalten. Fig. 1 gibt einen schematischen Überblick über die Anordnung. Die Gesamtlänge des Strahles betrug etwa 30 cm, und zwar die Entfernung vom Ofenspalt zum Abbildespalt knapp 15 cm, die Länge des Feldes 10 cm und der Abstand des Auffängerspaltes vom Feldende 5 cm. Die Polschuhe zur Erzeugung des inhomogenen Feldes hatten die übliche Schneide-Furcheform; die Breite der Furche war 1 mm, der Abstand der Schneide von der Furchenebene 0,5 mm. Sie erzeugten eine Inhomogenität $\partial H/\partial s$ von etwa $2{,}2\cdot 10^5$ Gauß pro Zentimeter.

Aus diesen Daten berechnet sich die Ablenkung nach der Formel:

$$s_a = \frac{1}{2} g t^2 = \frac{1}{2} \frac{M}{M} \frac{\partial H}{\partial s} \frac{l^2}{\alpha^2} = \frac{M}{4RT} \frac{\partial H}{\partial s} l^2 \left(\begin{matrix} M = 3\,CGS \\ R = 8{,}3 \cdot 10^{-7} \\ l^2 = 200 \end{matrix} \right).$$

Bei einer Strahltemperatur von 90° abs. beträgt für Moleküle mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α die Ablenkung 0,044 mm für ein Kernmagneton. Es wurden Strahlen verschiedener Breite verwendet, bis herab zu etwa 0,03 mm. Da die Strahlen nicht monochromatisiert waren, sondern Maxwellverteilung hatten, und das Aufspaltungsbild ziemlich

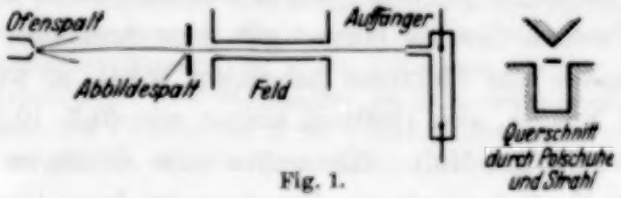


Fig. 1.

kompliziert ist, bekommt man keine wirkliche Aufspaltung in die einzelnen Komponenten, sondern das gesuchte magnetische Moment muß aus der Intensitätsverteilung der abgelenkten Moleküle erschlossen werden.

Infolge der großen Länge und geringen Höhe des Strahles war seine Intensität außerordentlich klein; in einem Auffänger mit idealem Spalt würde der durch den Strahl erzeugte Druck nur etwa $2 \cdot 10^{-8}$ mm betragen, entsprechend einem Galvanometerausschlag von 1,6 cm. Wir mußten daher den üblichen Kunstgriff anwenden, den Spalt kanalförmig zu gestalten, und mußten dabei das Verhältnis Kanallänge zu Kanalbreite besonders groß machen; der Faktor $\varkappa$, um den der Druck durch diese Maßnahme vergrößert wird, betrug in unserem Falle etwa 50, der Ausschlag also etwa 80 cm, was genügende Intensität auch für die abgelenkten Moleküle ergibt. Dieser hohe $\varkappa$-Faktor in Verbindung mit der kleinen Spaltöffnung hat aber zur Folge, daß es sehr lange dauert, bis der Enddruck im Manometer praktisch erreicht wird; diese Zeit hätte bei den üblichen Manometern mit etwa 20 cm³ Volumen etwa $^1/_2$ Stunde betragen. Wir mußten deshalb Manometer mit sehr viel kleinerem Volumen konstruieren. Die von uns angewandten Manometer hatten nur etwa $^1/_2$ cm³ Volumen, wodurch die Einstellzeit auf den 40. Teil, also auf $^3/_4$ Minute heruntergedrückt wurde.

Experimentelle Einzelheiten (siehe Fig. 2 und 3). Der „Ofen" bestand aus einem Kupferrohr, an dessen vorderem Ende der Ofenspalt saß, aus dem die H_2-Moleküle in das Vakuum eintraten, der also die Strahlenquelle

darstellt. Die H_2-Zufuhr erfolgte vom anderen Ende aus durch ein dünnwandiges Neusilberrohr (zur thermischen Isolierung des Ofens), das an

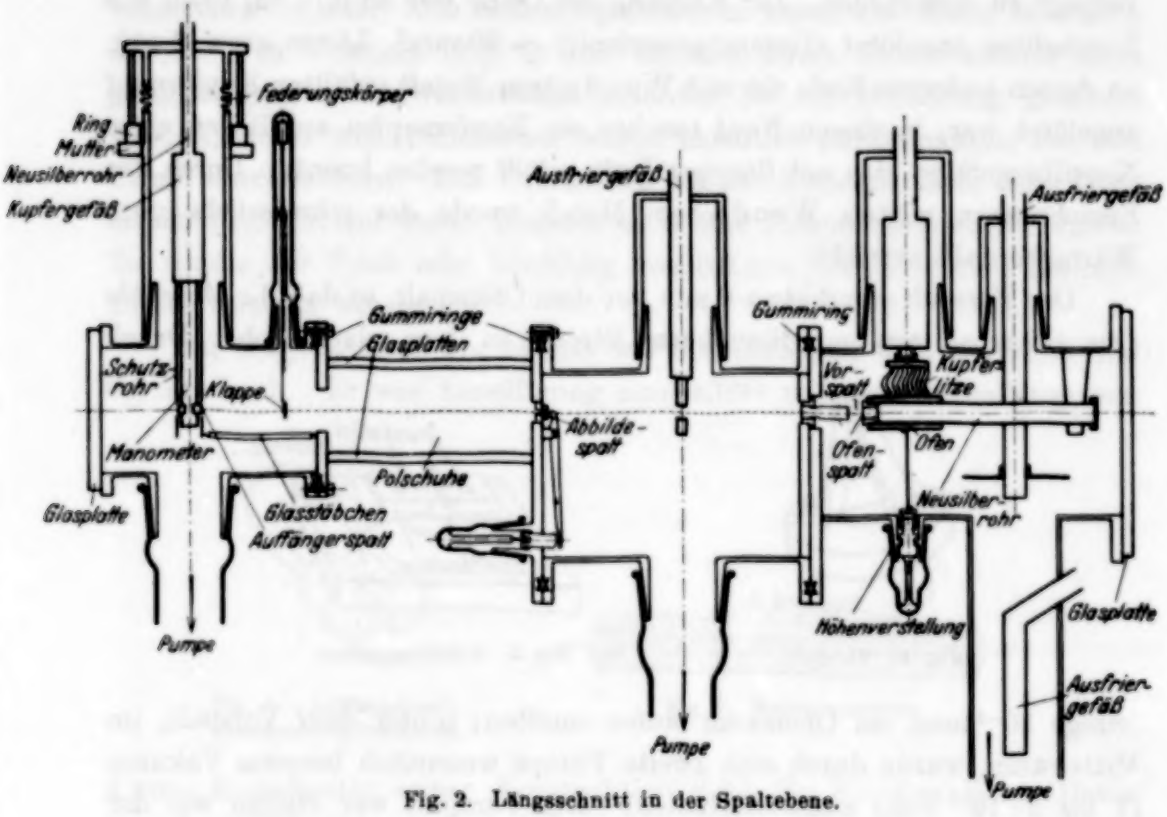


Fig. 2. Längsschnitt in der Spaltebene.

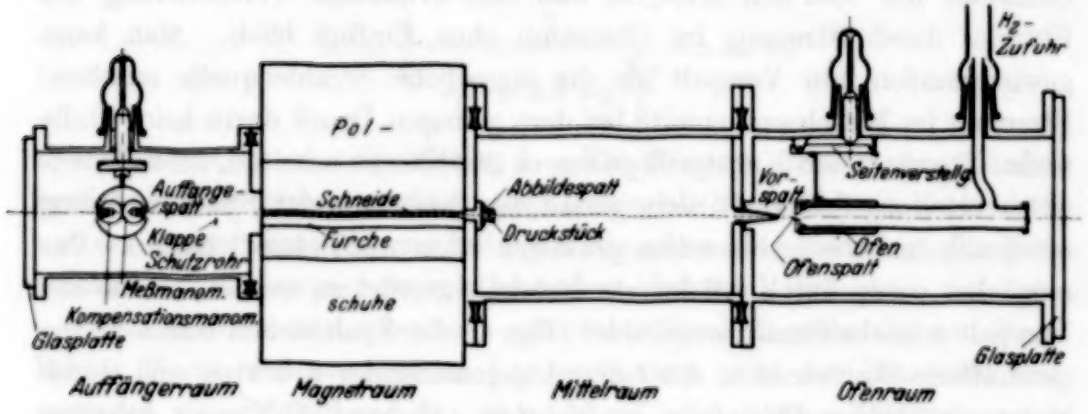


Fig. 3. Längsschnitt senkrecht zur Spaltebene.

einem Ende am Apparatgehäuse festgeklemmt war. Eine seitliche Abzweigung aus biegsamem Bleirohr diente zur Verbindung mit dem H_2-Vorratsgefäß; auf das rückwärtige Ende des Neusilberrohres war ein Glasfenster aufgekittet, um den Ofenspalt von hinten beleuchten zu können.

Die Elastizität des Neusilberrohres gestattete es, den Ofen mittels zweier Mikrometerschrauben sowohl in der Höhe als auch seitwärts um kleine Beträge zu verschieben. Zur Kühlung des Ofens war an ihm ein Band aus Kupferlitze angelötet (Gesamtquerschnitt $\sim 20\,\text{mm}^2$, Länge etwa 2 cm), an dessen anderem Ende ein mit Woodschem Metall gefüllter Kupfernapf angelötet war; in diesen Napf tauchte ein Kupferzapfen am Boden eines Neusilbergefäßes, das mit flüssiger Luft gefüllt werden konnte. Durch das Einschmelzen mittels Woodschem Metall wurde der erforderliche gute Wärmekontakt erreicht.

Der *Vorspalt* stand etwa 6 mm vor dem Ofenspalt, so daß die Moleküle vom Ofenspalt aus nur diese kurze Strecke in dem relativ hohen Druck

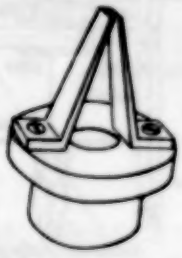


Fig. 4. Vorspalt.

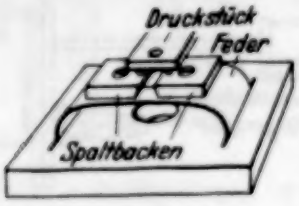


Fig. 5. Abbildespalt.

einige 10^{-4} mm) im Ofenraum laufen mußten; hinter dem Vorspalt, im Mittelraum, wurde durch eine zweite Pumpe wesentlich besseres Vakuum (1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ mm) aufrechterhalten. Der Vorspalt war ebenso wie der Ofenspalt nur 0,02 mm breit, so daß eine eventuelle Verbreiterung des Strahles durch Streuung im Ofenraum ohne Einfluß blieb. Man kann gewissermaßen den Vorspalt als die eigentliche Strahlenquelle ansehen; Streuung im Mittelraum spielte bei dem geringen Druck darin keine Rolle mehr. Durch diesen Kunstgriff gelang es Strahlen zu erhalten, deren Intensitätsverteilung („Form") recht genau der Geometrie der Spaltanordnung entsprach und die insbesondere praktisch keine „Schwänze" hatten. Um möglichst wenig durch reflektierte Moleküle gestört zu werden, wurde der Vorspalt schnabelförmig ausgebildet (Fig. 4); die Spaltbacken waren dünne geschliffene Stahlstreifen, die federnd gegeneinander drückten und durch kleine Stückchen Platinfolie im richtigen Abstand (0,02 mm) gehalten wurden; seitlich wurden sie mit Aluminiumfolie abgeschlossen (mittels Picein). Der Vorspalt wurde an der richtigen Stelle festgeschraubt (siehe unter Justierung) und konnte während des Versuchs nicht verschoben werden.

Der *Abbildespalt* war so eingerichtet, daß man seine Breite während des Versuchs verändern konnte; das erleichterte einmal das Auffinden

des Strahles, zweitens erwies es sich als sehr vorteilhaft, daß man Aufspaltungsversuche mit verschieden breiten Strahlen ohne großen Zeitverlust vornehmen konnte. Die beiden Spaltbacken waren auf einem federnden Blechstreifen montiert (Fig. 5) und konnten durch Druck mittels eines geeignet geformten Druckstückes einander bis zur Berührung genähert werden; Feder und Druckstück waren natürlich durchbrochen, um den Strahl durchzulassen. Das Druckstück saß am kürzeren Ende eines zweiarmigen Hebels, auf dessen längeres Ende eine Mikrometerschraube wirkte. So konnte der Spalt sehr feinfühlig von 0,2 mm bis zu beliebig geringer Breite verstellt werden.

Der *Auffangespalt* war ebenso wie der Ofenspalt 0,02 mm breit und 0,5 mm hoch. Er war kanalförmig ausgebildet mit einer Kanallänge von

Fig. 6. Auffangespalt, auseinandergenommen.

Fig. 7. Meßmanometer.

4 mm; Einzelheiten seiner Konstruktion siehe Fig. 6. Aus diesen Daten berechnet sich der $\varkappa$-Faktor zu[1])

$$\varkappa = \frac{l}{b} \cdot \frac{1}{0{,}5 + 2{,}3 \log \frac{2a}{b}} = \sim 45$$

(b = Spaltbreite, a = Spalthöhe, l = Kanallänge). Dieser ungewöhnlich große $\varkappa$-Faktor (bisher wurde er selten größer als 10 gewählt) in Verbindung mit der kleinen Spaltöffnung bedingte, wie schon oben dargelegt, die Konstruktion von Manometern mit besonders kleinem Volumen.

Das *Meßmanometer* bestand aus einem Stück Messingrohr von 2 mm lichter Weite und etwa 11 cm Länge, in dem axial der Hitzdraht ausgespannt war (Nickelband 3 × 50 μ, 10 cm lang). Seine Zuleitungen aus Platindraht (eine davon als Spiralfeder ausgebildet, um ihn zu spannen) waren durch konische Messingstopfen durchgelötet, die in die konisch erweiterten Enden des Messingrohres eingesetzt waren, isoliert durch dünne Galalithringe. Der Auffängerspalt war in eine seitliche Bohrung eingesetzt. Das übliche, ganz gleich gebaute Kompensationsmanometer war mit dem

[1]) Berechnet nach M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. **33**, 1559, 1910.

Meßmanometer der Länge nach verlötet, um besten Temperaturausgleich zu erzielen. Die Manometer waren an dem Boden eines kupfernen Kühlgefäßes angeschraubt, das oben einen langen Hals aus Neusilberrohr hatte und für die Messung mit flüssiger Luft gefüllt wurde. Ein kupfernes Schutzrohr, das ebenfalls am Boden des Kühlgefäßes angeschraubt war, schützte die Manometer vor Wärmezustrahlung; ein kleines Loch ließ den Molekularstrahl zum Auffangespalt durchtreten.

Um die Intensitätsverteilung im Strahl ausmessen zu können, mußte der Auffänger quer durch den Strahl durchbewegt werden; doch betrug die ganze erforderliche Verschiebung nur einige Zehntel Millimeter, so daß eine geringe elastische Verbiegung des Neusilberrohres völlig ausreichte. Die Verschiebung erfolgte durch eine Mikrometerschraube, unter Zwischenschaltung eines beiderseits zugespitzten Druckstiftes, zur Vermeidung von Reibung und Wärmezufuhr. Um ein Ausweichen der Manometer in der zur Verschiebung senkrechten Richtung (in Richtung des Strahles) zu verhindern, waren sie in dieser Richtung durch ein beiderseits zugespitztes Glasstäbchen abgestützt.

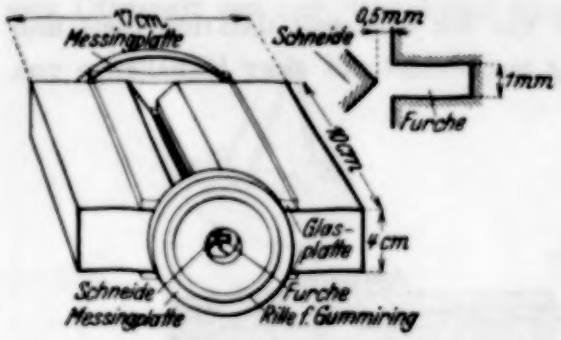


Fig. 8. Magnetfeld.

Um die bei Kühlung erfolgende Längenänderung des Kühlgefäßes und der Manometer selbst (etwa 1 mm) zu kompensieren, konnten die Manometer der Höhe nach verschoben werden; zu diesem Zweck war in dem das Kühlgefäß tragenden äußeren Messingrohr ein Federungskörper aus gewelltem Tombakrohr eingeschaltet; der obere Teil des Rohres war durch vier Stäbe mit einem Ring verbunden, der auf dem unteren Teil verschiebbar war; der Ring saß auf einer großen Mutter auf und konnte durch Drehen derselben in der Höhe verschoben werden.

Das *inhomogene Magnetfeld* wurde von zwei Polschuhen gebildet, deren Form und Dimensionen aus Fig. 8 hervorgehen. Sie waren an den Stirnseiten mit Messingplatten verschraubt, an die wiederum die anschließenden Gehäuseteile angeschraubt wurden; oben und unten waren sie mit Glasplatten abgedeckt, die mit Picein angekittet waren; ebenso waren alle anderen Fugen mit Picein überschmolzen. Mit dieser einfachen Konstruktion wurde eine völlig ausreichende Abdichtung erreicht, mit dem

weiteren Vorteil, daß man durch die Glasplatten die Polschuhe der ganzen Länge nach überblicken konnte.

Die übrigen *Gehäuseteile* (vgl. Fig. 2 und 3), nämlich Ofenraum, Mittelraum und Auffängerraum, waren durch Flansche mit Gummiringdichtung miteinander bzw. mit dem Magnetraum verbunden. Der *Ofenraum* enthielt den oben beschriebenen Ofen mit Kühl- und Verschiebeeinrichtung sowie ein Kühlgefäß zum Ausfrieren von Dämpfen; er wurde durch eine große (dreistufige) Stahlpumpe ausgepumpt (Sauggeschwindigkeit mit Verbindungsrohr 10 Liter/sec für Luft, also etwa 36 Liter/sec für H_2). Der *Mittelraum* war so eingerichtet, daß man für Versuche mit „monochromatischen" Strahlen ein System von rasch rotierenden Zahnscheiben einbauen konnte, das nur Moleküle eines engen Geschwindigkeitsbereiches passieren läßt. Zu diesem Zweck war er ziemlich geräumig (9 cm Durchmesser) und der Strahl lief nahe an der Wand (1 cm Abstand). Bei den vorliegenden Versuchen wurde noch ohne „Monochromator" gearbeitet; statt seiner wurde nur eine Platte eingesetzt, die den Vorspalt trug. Der Vorspalt ragte durch ein Loch in der Zwischenwand in den Ofenraum; der Luftspalt zwischen der Platte, die den Vorspalt trug, und der Zwischenwand wurde mit Ramsayfett abgedichtet, so daß der Vorspalt selbst die einzige Verbindung zwischen Mittelraum und Ofenraum bildete. Auch der Mittelraum enthielt ein Kühlgefäß. Er wurde durch eine zweite Pumpe evakuiert (Sauggeschwindigkeit mit Saugleitung und Kühlfalle etwa 1 Liter/sec für Luft). *Magnetraum* und *Auffängerraum* wurden gemeinsam durch eine dritte Pumpe ähnlicher Sauggeschwindigkeit evakuiert; da sie mit dem Mittelraum nur durch einen kleinen Kanal (etwa 1 mm Durchmesser, 2 mm lang) kommunizierten, konnte in ihnen während des Versuchs Hängevakuum aufrechterhalten werden. Der Abbildespalt saß dicht am Anfang des Magnetfeldes. Im Auffängerraum befand sich außer den schon besprochenen Manometern die elektromagnetisch betätigte Klappe zum Absperren des Strahles, die am Ende eines langen Hebels saß, an dessen anderem Ende, in hinreichendem Abstand vom Magnetfeld, ein Eisenanker befestigt war.

Die *Justierung* geschah teils optisch, teils mit den Molekularstrahlen selbst. Zunächst wurde der Abbildespalt am Magnetfeld befestigt, und zwar so, daß seine Mittellinie zwischen der Furchenebene und der Schneide lag, dicht (etwa 0,1 mm) über der Furchenebene; das war mittels eines Mikroskops leicht zu kontrollieren. Dann wurde der Mittelraum mit dem Vorspalt montiert; ein Lichtstrahl (Wolframpunktlampe) wurde durch Vorspalt und Abbildespalt geschickt und der Vorspalt so lange verschoben,

bis der Lichtstrahl das Feld genau parallel zu den Polschuhkanten durchlief. Nun wurde die Punktlampe an ihrem Ort belassen, der Ofenraum montiert und der Ofen so lange verschoben, bis der Strahl seine größte Helligkeit hatte. Damit waren diese drei Spalte in eine Linie gestellt und richtig zum Feld justiert. Ihre gegenseitige Parallellage wurde dadurch gesichert, daß jeder einzeln ins Lot gestellt wurde; darauf kam es nicht so sehr genau an, da der Strahl ja nur $^1/_2$ mm hoch, das Verhältnis Länge zu Breite also nur etwa 25 war; ein Fehler von 1^0 in der Vertikalstellung, der sicher nicht vorkam, hätte noch nicht viel geschadet.

Die Justierung des Auffängers und die Feinjustierung des Ofens erfolgte mit dem Molekularstrahl selbst. Insbesondere mußte der Auffangespalt so gestellt werden, daß die Moleküle wirklich durch den Kanal durchlaufen konnten, ohne die Wand zu treffen; da die Kanallänge das 200fache der Kanalbreite war, setzte schon eine Verdrehung um $^1/_{200} = 0{,}3^0$ den Druck im Auffänger auf die Hälfte herab; man mußte also auf wenige Bogenminuten genau zielen; zu diesem Zweck war ein langer kräftiger Arm mit Mikrometerverschiebung am Auffängerschliff befestigt.

Ergebnisse. Es wurden zuerst Strahlen aus gewöhnlichem H_2 bei tiefer Temperatur (flüssiger Luft) untersucht. Zur Deutung dieser Versuche ist folgendes zu sagen: Gewöhnlicher Wasserstoff besteht aus 25% Parawasserstoff und 75% Orthowasserstoff. Beim Para-H_2 stehen die beiden Protonen antiparallel, er sollte also kein vom Kernspin herrührendes magnetisches Moment haben. Dagegen ist zu erwarten, daß die Rotation der Moleküle ein magnetisches Moment erzeugt. Bei der Temperatur der flüssigen Luft haben aber die Para-H_2-Moleküle fast alle (99%) die Rotationsquantenzahl 0; der Para-H_2 sollte also bei dieser Temperatur kein magnetisches Moment haben. Wir haben das durch Versuche an reinem Para-H_2 bestätigt.

Beim Ortho-H_2 stehen die beiden Protonen parallel, er hat also aus diesem Grunde ein magnetisches Moment vom Betrag 2 Protonenmomente. Außerdem gibt wiederum die Rotation einen Beitrag zum magnetischen Moment; und in diesem Falle ist dieser Beitrag nicht durch Erniedrigung der Temperatur wegzuschaffen, da der niedrigste Rotationszustand vom Ortho-H_2 die Quantenzahl 1 hat. Da die Kopplung zwischen den beiden Momenten (Rotation und Kernspin) sehr klein und in den zur Aufspaltung benutzten Feldern von etwa 20000 Gauß sicher völlig aufgehoben ist, ist für einen Ortho-H_2-Strahl einheitlicher Geschwindigkeit bei tiefer Temperatur das Aufspaltungsbild Fig. 9 zu erwarten. Jedes der beiden

Momente hat drei Einstellungen im Feld (entsprechend der Quantenzahl 1); in der Figur ist angenommen, daß das Rotationsmoment viel kleiner ist als das Kernmoment. Bei den wirklich verwendeten Strahlen mit Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten entspricht jedem Strich der obigen Figur (außer dem Mittelstrich) eine Maxwellkurve; die gemessene Intensitätsverteilung ist die Überlagerung dieser Kurven. Unter S_R bzw. S_P ist im Folgenden immer die Ablenkung für Moleküle der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit verstanden.

Prinzipiell könnte man aus der gemessenen Intensitätsverteilung die beiden Unbekannten S_R und S_P (s. Fig. 9) errechnen; doch würde das eine sehr hohe Genauigkeit der Messungen voraussetzen. Wir haben daher die eine Unbekannte, das Rotationsmoment, d. h. S_R, auf folgendem Wege bestimmt. Wir haben reinen Para-H_2[1]) außer bei der Temperatur der flüssigen Luft auch bei höheren Temperaturen (festes CO_2, d. h. 195° abs. und Zimmertemperatur, d. h. 292° abs.) untersucht. Bei der Temperatur der flüssigen Luft war er, wie erwähnt, unmagnetisch[2]); bei höheren Temperaturen zeigte er ein Moment, das von den dann auftretenden höheren Rotationsquantenzuständen herrührt. Wir haben die Häufigkeit dieser Quantenzustände nach der Boltzmannformel berechnet; bezeichnet man die Rotationsquantenzahl mit n, so ergibt für $T = 195°$ abs. die Rechnung 73% Moleküle mit $n = 0$, und 27% mit $n = 2$; bei Zimmertemperatur (292° abs.) findet man 52,5% mit $n = 0$, 46,1% mit $n = 2$, und 1,4% mit $n = 4$. Unter der Voraussetzung, daß die auftretenden Komponenten des magnetischen Moments (vgl. Fig. 10) alle ganzzahlige Vielfache eines Grundmoments sind, das $n = 1$ entspricht, können wir dieses Grundmoment μ_R aus den Messungen entnehmen; es ergibt sich zu etwa ein Kernmagneton, eher etwas kleiner.

Fig. 9. Aufspaltungsbild von Orthowasserstoff

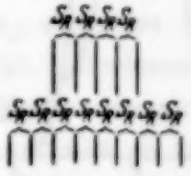


Fig. 10. Aufspaltungsbild für Parawasserstoff; oben $n = 2$, unten $n = 4$

Auf die Art der Ausrechnung des Moments soll noch etwas näher eingegangen werden. Es wurde zunächst die Form des unaufgespaltenen Strahles ausgemessen. Unter Form des Strahles verstehen wir immer die Form der Kurve, die man erhält, wenn man den Auffänger quer durch den

---

[1]) Hergestellt von Herrn I. Estermann, wofür wir ihm besten Dank schuldig sind.

[2]) Ein kleiner Betrag von magnetischen Molekülen kam offenbar von einer geringen Verunreinigung (3 bis 4%) mit Ortho-H_2.

Strahl durchbewegt und die gemessene Intensität als Funktion der Auffängerverschiebung aufträgt; Beispiel siehe Fig. 11. Die Form des Strahles stimmte recht gut mit der geometrisch zu erwartenden Form überein, falls das remanente Feld des Magneten durch einen schwachen Gegenstrom (0,2 Amp.) beseitigt wurde. Sodann wurde das Feld eingeschaltet und die Strahlform neuerdings ausgemessen (Fig. 11 und 12). Wie daraus das

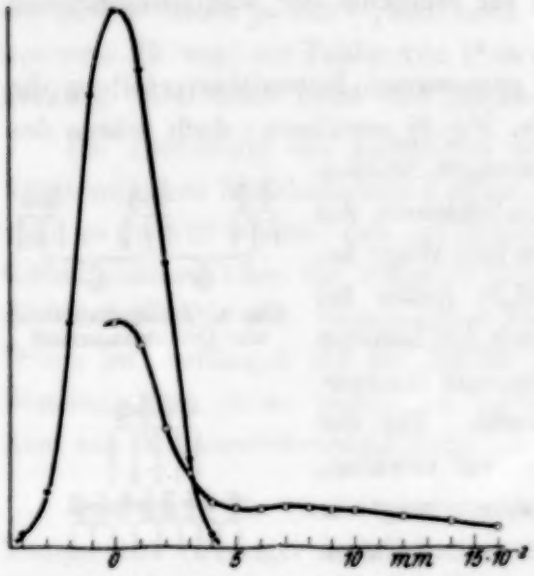


Fig. 11. Beispiel einer Messung an gewöhnlichem Wasserstoff bei 95° abs.; Stahlform ohne Feld (●) und mit Feld (○).

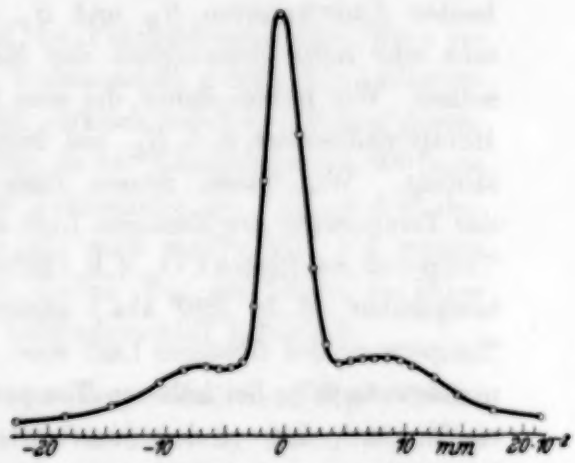


Fig. 12. Vollständiges Aufspaltungsbild von gewöhnlichem Wasserstoff bei 95° abs.; die Unsymmetrie ist apparativ bedingt.

Moment berechnet wurde, sei an dem Beispiel „Para-H_2 bei 195° abs." besprochen.

Wir greifen irgendeinen Punkt der gemessenen Kurve heraus, dessen Abstand von der Mitte hinreichend groß gegen die Strahlbreite ist (praktisch genügt ein Abstand gleich der Strahlbreite). Wir wissen nun, daß 73% der Moleküle die Rotationsquantenzahl $n = 0$ haben, also unmagnetisch sind und überhaupt nichts zur Intensität an dieser Stelle beitragen. Von den restlichen 27% wird ein Fünftel ebenfalls nicht abgelenkt (s. Fig. 10, oben), während zwei Fünftel in zwei Strahlen aufgespalten werden, genau wie ein Strahl von Silberatomen, nur mit dem sehr viel kleineren Moment μ_R, wie es durch die Rotation eines H_2-Moleküls mit einem Rotationsquant erzeugt wird, und die restlichen zwei Fünftel genau so, nur mit dem doppelten Moment.

Wir können nun dem Rotationsmoment versuchsweise irgendeinen Wert erteilen, z. B. ein Kernmagneton; daraus können wir s_a, die Ablenkung für Moleküle mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, berechnen

und daraus unter Berücksichtigung der Maxwellverteilung die Intensität in dem betreffenden Abstand von der Strahlmitte[1]). Für diese Berechnung haben wir angenommen, daß der ursprüngliche Strahl Rechtecksform besitzt mit einer Breite, die gleich der Halbwertsbreite des gemessenen Strahls ist; diese Vereinfachung ist in unserem Falle völlig unbedenklich, wie wir durch Kontrollrechnung sichergestellt haben. Es wurde nun μ_R so lange variiert, bis die berechneten Intensitäten mit den gemessenen übereinstimmten.

Ein zweiter Weg, auf dem wir diese Werte verifizierten, war der, die Intensität in der Mitte des Strahles mit und ohne Feld zu messen. Auch hier benutzten wir bei der Berechnung wieder die Vereinfachung, den unabgelenkten Strahl als rechteckig zu behandeln, was hier ebenfalls unbedenklich war, da wir diese Methode vor allem bei sehr breiten Strahlen verwendeten, die wirklich mit großer Annäherung Rechtecksform aufwiesen.

In prinzipiell der gleichen Weise wurden die Messungen an gewöhnlichem Wasserstoff ausgewertet. Wir nehmen an, daß μ_R auch das magnetische Rotationsmoment des einquantigen Ortho-H_2 ist. Rechnen wir mit diesem Wert des Rotationsmoments aus unseren Messungen an gewöhnlichem H_2 das von den Protonen herrührende Moment aus, so ergibt es sich zu etwa 5 Kernmagnetonen pro Ortho-H_2-Molekül. Das magnetische Moment eines Protons wäre also danach nicht ein Kernmagneton, sondern etwa 2 bis 3 Kernmagnetonen. Dieser Zahlenwert ist nicht sehr genau; doch scheint ein Wert von der Größe 1 mit den Messungen nicht vereinbar zu sein.

Zum Rotationsmoment sei noch folgendes gesagt: Wir machten anfangs nur Messungen mit gewöhnlichem H_2 und versuchten, für das Rotationsmoment einen theoretisch berechneten Wert zu verwenden. Auf Veranlassung von Herrn Fermi hatte Herr Bethe die Freundlichkeit, das elektrische Trägheitsmoment des H_2-Moleküls abzuschätzen. Aus seinen Rechnungen ergab sich unter der Annahme, daß das H_2-Molekül wie ein starrer Körper rotiert, für das Rotationsmoment ein Wert von etwa 3 Kernmagnetonen (für die Rotationsquantenzahl eins). Erst später kamen wir darauf, daß man in der oben beschriebenen Weise durch Messungen an reinem Parawasserstoff das Rotationsmoment direkt experimentell bestimmen kann. Es ergab sich, wie erwähnt, ein Wert von höchstens einem Kernmagneton. Da diese Diskrepanz weit außerhalb der Fehlergrenzen

[1]) Siehe z. B. U. z. M. Nr. 5; O. Stern, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

sowohl der theoretischen Abschätzung als auch unserer Messungen lag, wandten wir uns neuerdings an Herrn Fermi, der dann folgendes herausbrachte: Die Annahme, daß das Wasserstoffmolekül wie ein starrer Körper rotiert, ist unzutreffend; man muß sich vielmehr vorstellen, daß die Elektronenhülle bei der Rotation zurückbleibt („rutscht"). Eine Abschätzung dieses Effektes, die Herr Wick[1]) auf Anregung von Herrn Fermi vornahm, ergab, daß das Rotationsmoment zwischen 0,35 und 0,92 Kernmagnetonen liegen sollte. Das ist mit unseren Messungen vereinbar; wir möchten vermuten, daß der wirkliche Wert näher an der oberen Grenze liegt.

[1]) ZS. f. Phys. **85**, 25, 1933.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 27.)

Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II.

Von **I. Estermann** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juli 1933.)

Genauere Ablenkungsversuche an Wasserstoffmolekularstrahlen (s. Teil I) ergaben für das magnetische Moment des Protons den Wert $\mu_P = 2{,}5$ Kernmagnetonen mit einem Fehler von höchstens 10% und für das Rotationsmoment μ_R des Wasserstoffmoleküls 0,8 bis 0,9 Kernmagnetonen pro Rotationsquant.

Im Teil I dieser Arbeit[1]) war über Versuche berichtet worden, das magnetische Moment des Protons durch die Ablenkung von Wasserstoffmolekularstrahlen im inhomogenen magnetischen Feld zu bestimmen. Es hatte sich dabei ergeben, daß das magnetische Moment des Protons zwei bis drei Kernmagnetonen (abgekürzt KM) beträgt, sicher aber größer als 1 KM ist. Dieses auffallende Resultat hat uns veranlaßt, die Messungen mit möglichster Sorgfalt zu wiederholen, um das magnetische Moment des Protons so genau wie möglich zu bestimmen.

Die Hauptquelle der Unsicherheit der ersten Messungen war die mangelnde Definiertheit des Magnetfeldes und der Inhomogenität am Orte des Strahles. Da zunächst nur ein magnetisches Moment von 1 KM erwartet worden war, war zur Erzielung größtmöglicher Inhomogenität der Abstand Furche—Schneide bei den Polschuhen nur 0,5 mm. Das hatte den Nachteil, daß der Bereich, in dem die Inhomogenität praktisch konstant war, kleiner war als die Dimensionen des Strahles, und daß infolgedessen die Inhomogenität, durch die die abgelenkten Moleküle hindurchgegangen waren, nicht genau definiert und bei verschiedenen Versuchen nicht genau reproduzierbar war. Auch erschwerten die kleinen Dimensionen das Ausmessen des Feldes. Da durch die früheren Versuche festgestellt war, daß das magnetische Moment des Protons beträchtlich größer ist als 1 KM, konnten wir uns mit einer kleineren, dafür aber besser definierten Inhomogenität begnügen. Wir verwendeten neue, besonders genau gearbeitete

[1]) U. z. M. Nr. 24. ZS. f. Phys. **85**, 4, 1933.

Polschuhe von den gleichen Dimensionen wie früher (1 mm Furchenbreite), bei denen aber der Abstand Schneide—Furche 1 mm statt 0,5 mm betrug. Die Inhomogenität wurde dadurch von etwa $2{,}2 \cdot 10^5$ Gauß/cm auf etwa $1{,}7 \cdot 10^5$ Gauß/cm herabgesetzt.

Das Feld wurde in der üblichen Weise[1]) ausgemessen, indem zur Messung der Inhomogenität die Kraft auf einen Wismutprobekörper, der an einem Quarzfaden befestigt war, bestimmt wurde. Die Feldstärke selbst wurde durch die Widerstandsänderung eines Wismutdrahtes gemessen.

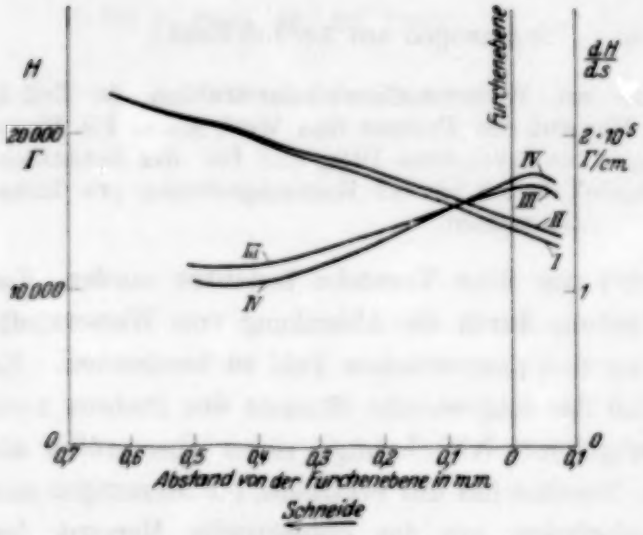


Fig. 1. Feldstärke und Inhomogenität des Magnetfeldes. Kurve I: Feldstärke in der Symmetrieebene, Kurve II: Feldstärke 0,2 mm außerhalb der Symmetrieebene, Kurve III: Inhomogenität in der Symmetrieebene, Kurve IV: Inhomogenität 0,2 mm außerhalb der Symmetrieebene.

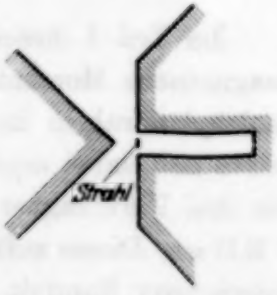


Fig. 2. Justierung des Strahls im Magnetfeld.

Diese Feldstärkemessung, die zur Berechnung der Inhomogenität aus den zuerst genannten Messungen erforderlich ist, liefert gleichzeitig eine unabhängige Kontrolle des Wertes der Inhomogenität in der Symmetrieebene. Die Ergebnisse der Feldmessungen, die in Fig. 1 dargestellt sind, zeigen, daß die räumliche Veränderung der Inhomogenität am kleinsten ist in der Nähe der Schnittgeraden von Symmetrieebene und Furchenebene. Einer Abweichung von 0,2 mm von der Symmetrieebene entspricht dort eine Änderung der Inhomogenität von etwa $2^1/_2{}^0/_0$. Wir haben daher den Strahl, wie in Fig. 2 angegeben, in die Furchenebene justiert und seine Höhe durch zwei an den Enden der Polschuhe angebrachte Blenden auf 0,4 mm begrenzt, so daß die Inhomogenität über den Querschnitt des Strahls praktisch

[1]) Vgl. U. z. M. Nr. 4. ZS. f. Phys. **41**, 551, 1927.

konstant war. Der Mittelwert der Inhomogenität über diesen Querschnitt betrug $1{,}68 \cdot 10^5$ Gauß/cm.

Im übrigen wurde der alte Apparat mit nur unwesentlichen Änderungen[1]) benutzt.

Ergebnisse.

1. Parawasserstoff. Wir haben Parawasserstoff zunächst bei einer Strahltemperatur von $T = 90^0$ K und einer Halbwertsbreite des Strahls von $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm gemessen. Bei dieser Temperatur enthält der Parawasserstoff 98,3% Moleküle mit der Rotationsquantenzahl $l = 0$ und 1,7% mit $l = 2$. Unter der Annahme, daß das Rotationsmoment den Wert 0,9 KM pro Rotationsquant hat (auf den genauen Wert kommt es bei dieser Rechnung nicht an), ergibt sich das Intensitätsverhältnis I/I_0 mit und ohne Feld in der Mitte des Strahls zu 0,992, also 0,8% Schwächung. Gefunden wurde $I/I_0 = 0{,}97$, also 3% Schwächung. Die größere Schwächung rührt offenbar daher, daß die Umwandlung des gewöhnlichen in Parawasserstoff nicht ganz vollständig war. Wir konnten auch bei verschiedenen Versuchen mit Parawasserstoff bei $T = 90^0$ abgelenkte Moleküle feststellen, deren Ablenkung dem magnetischen Moment des Orthowasserstoffs entsprach. Natürlich waren diese Messungen nicht sehr genau, da es sich dabei um sehr kleine Intensitäten handelt. Der oben erwähnten zusätzlichen Schwächung von 2,2% entspricht ein Gehalt von Orthowasserstoff von 3%. Wir haben daher für die Auswertung der Versuche bei $T = 290^0$ diesen Gehalt an Orthowasserstoff zugrunde gelegt.

Bei $T = 290^0$ und der gleichen Halbwertsbreite von $4{,}6 \cdot 10^{-3}$ cm ergab sich eine Schwächung von 6,5%, bei $7{,}1 \cdot 10^{-3}$ cm Halbwertsbreite eine solche von 3%. Daraus ergibt sich das magnetische Moment der Rotation μ_R zu 0,9 KM pro Rotationsquantum. Die Messung der Intensität der abgelenkten Moleküle ergibt ein Moment zwischen 0,8 und 0,9 KM. Tabelle 1 enthält die gemessenen und die für $\mu_R = 0{,}8$ bzw. $\mu_R = 0{,}9$ KM berechneten Intensitätswerte. Bei der Berechnung wurde, wie in Teil I, ein rechteckiger Intensitätsverlauf im unabgelenkten Strahl angenommen (vgl. auch S. 21 und Anhang).

---

[1]) Z. B. wurden die Glasplatten nicht mehr mit Picein auf die Polschuhe aufgekittet, sondern einfach aufgelegt und mit Apiezonwachs abgedichtet. Auch die Endstücke wurden an die Polschuhe nicht mehr angelötet, sondern angeschraubt und ebenfalls mit Apiezonwachs abgedichtet. Dieses Verfahren hatte den Vorteil, daß ein Erwärmen der Polschuhe und das damit verbundene Verziehen und Rosten (Lötwasser!) vermieden wurde.

Tabelle 1.

Halbwertsbreite cm	Ablenkung s cm	I/I_0 gefunden rechts	I/I_0 gefunden links	I/I_0 berechnet für $\mu_R = 0{,}8$ KM	I/I_0 berechnet für $\mu_R = 0{,}9$ KM
$4{,}6 \cdot 10^{-3}$	0	$0{,}93_5$		$0{,}94_5$	$0{,}93_7$
$7{,}1 \cdot 10^{-3}$	0	$0{,}97_0$		$0{,}97_0$	$0{,}96_6$
	$5 \cdot 10^{-3}$	$0{,}04_9$	$0{,}04_6$	$0{,}04_6$	$0{,}05_4$
	$6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}02_5$	$0{,}02_9$	$0{,}02_9$	$0{,}02_5$
	$7 \cdot 10^{-3}$	0,013	0,013	0,013	0,015
	$8 \cdot 10^{-3}$	0,008	0,008	0,008	0,009

2. Gewöhnlicher Wasserstoff. Den auffälligen Unterschied im Verhalten von Ortho- und Parawasserstoff sieht man in Fig. 3, die die Ablenkung von Ortho-[1]) und Parawasserstoffstrahlen unter gleichen experimentellen Bedingungen zeigt. Bei gewöhnlichem Wasserstoff haben wir zunächst die Schwächung der Intensität in der Strahlmitte durch das Feld systematisch als Funktion der Halbwertsbreite des Strahles für die Strahltempe-

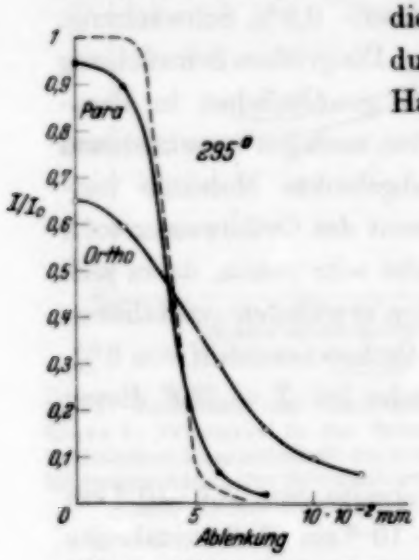


Fig. 3. Ablenkung von Ortho- und Parawasserstoff.

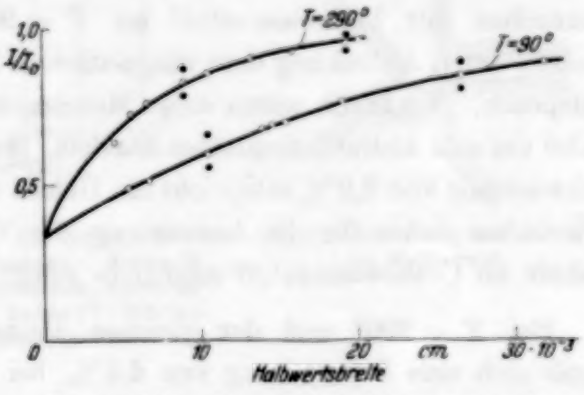


Fig. 4. Schwächung von Strahlen aus gewöhnlichem Wasserstoff im Magnetfeld.

raturen $T = 90^0$ und $T = 290^0$ bestimmt. In Fig. 4 geben wir die erhaltenen Werte wieder. Die ausgezogenen Kurven sind berechnet unter der Annahme, daß das Moment des Protons $\mu_P = 2{,}5$ KM ist. Die gemessenen Werte sind durch leere Kreise dargestellt. Das Rotationsmoment wurde $\mu_R = 0{,}85$ KM gesetzt, auf den genauen Wert von μ_R kommt es bei dieser Rechnung nicht an, da das von den Protonen herrührende Moment etwa sechsmal so groß ist wie das Rotationsmoment. Bei den kleinsten Halbwertsbreiten ist die Rechnung wegen der Idealisierung der Strahlform als Rechteck nicht mehr ganz sicher. Um zu zeigen, wie genau man auf diesem

[1]) Berechnet aus den Messungen an gewöhnlichem Wasserstoff.

Wege das Protonenmoment bestimmen kann, haben wir für einige Halbwertsbreiten die Schwächung unter der Annahme $\mu_P = 2$ bzw. $\mu_P = 3$ KM berechnet und diese Werte als gefüllte Kreise in die Fig. 4 eingetragen. Die Punkte für $\mu_P = 2$ KM liegen weit oberhalb, diejenigen für $\mu_P = 3$ KM weit unterhalb der Kurven. Man sieht, daß die Ungenauigkeit des Wertes $\mu_P = 2{,}5$ KM, soweit sie von den zufälligen Fehlern herrührt, höchstens wenige Prozent betragen kann. An sonstigen Fehlerquellen kommen die Unsicherheit in der Bestimmung der Inhomogenität des Feldes (etwa 5%) und bei den Versuchen bei $T = 90^0$ in der Temperaturbestimmung des Strahls in Betracht. Alles in allem dürfte die Unsicherheit höchstens 10% betragen.

Die zweite Methode zur Bestimmung des magnetischen Moments besteht in der Untersuchung der Intensität der abgelenkten Moleküle. Allerdings haben wir diese Methode nicht ganz mit der gleichen Genauigkeit durchgeführt wie die erste, weil sie mehr Messungen und eine kompliziertere Rechnung erfordert. Um nämlich die Intensität der nur wenig (ungefähr um die Halbwertsbreite) abgelenkten Moleküle zu berechnen, muß man die Intensitätsverteilung im unabgelenkten Strahl sorgfältig ausmessen und bei der Rechnung berücksichtigen, was recht kompliziert und im allgemeinen nur mit graphischen Methoden möglich ist. Wir haben uns daher bei der Rechnung auf stärkere (mehr als 1,5 Halbwertsbreiten) Ablenkungen beschränkt. Dann spielt die Strahlform keine Rolle mehr und kann ohne wesentlichen Fehler durch eine rechteckige ersetzt werden. Allerdings ist die Intensität bei diesen stärkeren Ablenkungen kleiner und kann daher nicht mehr mit der gleichen Genauigkeit gemessen werden wie bei den Schwächungsmessungen. Immerhin sieht man aus der Tabelle 2, daß die mit dem Wert $\mu_P = 2{,}5$ KM berechneten Intensitäten sehr gut mit den gemessenen übereinstimmen. Zur Kontrolle haben wir wieder die Intensitäten für die Werte $\mu_P = 2$ und $\mu_P = 3$ KM ausgerechnet. Tabelle 2 zeigt, daß die so berechneten Werte weit außerhalb der Fehlergrenze auch dieser Messungen liegen.

Wir möchten die Ergebnisse dieser und der vorhergehenden Arbeit wie folgt zusammenfassen: Das durch die Rotation des Moleküls erzeugte magnetische Moment des Wasserstoffmoleküls beträgt 0,8 bis 0,9 KM, was mit dem theoretisch geschätzten Wert[1]) von 0,35 bis 0,92 KM durchaus vereinbar ist. Das magnetische Moment des Protons ergibt sich aus unseren Messungen zu 2,5 KM mit einer Genauigkeit von mindestens 10%.

---

[1]) Vgl. den Schluß von Teil I und G. C. Wick. ZS. f. Phys. **85**, 25, 1933.

Tabelle 2.

Halbwertsbreite	Ablenkung s	I/I_0				
		gefunden		berechnet[1]) für		
cm	cm	rechts	links	$\mu_P = 2{,}5$ KM	$\mu_P = 2$ KM	$\mu_P = 3$ KM
$10{,}5 \cdot 10^{-3}$	$15 \cdot 10^{-3}$	0,070	0,067	0,066	0,055	0,074
	$20 \cdot 10^{-3}$	0,034	$0{,}033_5$	0,034	0,027	0,044
	$25 \cdot 10^{-3}$	$0{,}019_5$	0,020	0,019	0,014	0,024
$14{,}0 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-3}$	0,050	0,050	0,049	0,038	0,058
	$25 \cdot 10^{-3}$	0,025	0,025	0,027	0,020	0,043
	$30 \cdot 10^{-3}$	0,014	0,015	0,016	$0{,}011_5$	0,020

Es muß jedoch hierzu bemerkt werden, daß wir die Voraussetzung gemacht haben, daß das magnetische Moment des Orthowasserstoffmoleküls nur die beiden Ursachen: Molekülrotation und Protonenspin hat. Würde also noch eine andere Quelle für ein magnetisches Moment von der gleichen Größenordnung vorhanden sein, z. B. nicht vollständige Kompensation der Elektronenspine, so müßte die Berechnung des magnetischen Moments des Protons aus dem des H_2-Moleküls abgeändert werden. Allerdings ist von theoretischer Seite mehrfach bestritten worden, daß derartige Momente vorhanden sind. Gegen diese Möglichkeit spricht auch die Tatsache, daß beim Parawasserstoff ein solches Zusatzmoment sicher nicht vorhanden ist, denn es hätte sich bei den Messungen beim Parawasserstoff bei $T = 90^0$ bemerkbar machen müssen. Nun haben wir zwar gefunden, daß der Parawasserstoff bei dieser tiefen Temperatur immer noch etwas magnetisch war und haben dies einer geringen Verunreinigung (3%) mit Orthowasserstoff zugeschrieben, wofür auch die Messung der abgelenkten Moleküle, die jedoch wegen der geringen Intensität nicht sehr genau war, spricht. Würde man aber selbst den ganzen Betrag dieses Magnetismus einem Zusatzmoment zuschreiben, so könnte es nach unseren Messungen höchstens 0,1 KM groß sein. Dagegen müßte der Orthowasserstoff, der sich vom Parawasserstoff ja nur durch die Richtung der Protonenspine unterscheidet, ein Zusatzmoment von 3 KM besitzen, um das Protonenmoment von 2,5 KM auf 1 KM herunterzubringen.

Anhang. Berechnung der Intensitäten.

Zur größeren Deutlichkeit möchten wir an einem Beispiel zeigen, wie wir die Intensitäten berechnet haben. Wir haben die in U. z. M. Nr. 5[2]) angegebenen Formeln benutzt, die die Intensitätsverteilung im abgelenkten

[1]) Korrigiert wegen Auffängerverschiebung, siehe Anhang S. 24.
[2]) U. z. M. Nr. 5, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

Strahl bei rechteckiger Intensitätsverteilung des unabgelenkten Strahles angeben (siehe Fig. 5). Bezeichnen wir mit I_0 die Intensität des unabgelenkten Strahles, mit I die Intensität des abgelenkten an einer Stelle im Abstand s von der Strahlmitte, mit s_a die Ablenkung eines Moleküls von der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α, und mit $2a$ die Breite des unabgelenkten Strahles (bei nicht rechteckiger Intensitätsverteilung nehmen wir für 2 a die Halbwertsbreite), so ist für den Fall der Aufspaltung in zwei Strahlen (z. B. Silber) an der Stelle $s = 0$, d. h. in der Mitte des unabgelenkten Strahles

Fig. 5. Zur Berechnung der Intensität der abgelenkten Strahlen.

$$I_{s=0}/I_0 = F\left(\frac{s_a}{a}\right).$$

An einer Stelle s, wenn s a ist, ist

$$I_s/I_0 = \frac{1}{2}\left[F\left(\frac{s_a}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_a}{s-a}\right)\right].$$

Dabei ist $F(x) = (1+x)\,e^{-x}$. Wir haben diese Funktion tabelliert, was die Rechnung wesentlich erleichtert.

Unsere komplizierten Aufspaltungen sind alle als Überlagerung mehrerer einfacher Aufspaltungen in zwei Strahlen aufzufassen.

Beispiel: Gewöhnlicher Wasserstoff bei $T = 90^0$ (Aufspaltungsbild des Orthowasserstoffs, Fig. 9 in Teil I). Der gewöhnliche Wasserstoff besteht aus $^3/_{12}$ Para- und $^9/_{12}$ Orthowasserstoff. Nicht abgelenkt ($s_a = 0$) werden der Parawasserstoff und $^1/_9$ des Orthowasserstoffs, insgesamt also $^4/_{12} = ^1/_3$ der Moleküle. Darüber überlagern sich vier Strahlen, jeder von der Intensität $^2/_{12}\ I_0$, die in je zwei aufgespalten werden mit den Ablenkungen

$$\begin{aligned} s_{a\,1} &= s_R, \\ s_{a\,2} &= s_P, \\ s_{a\,3} &= s_P + s_R, \\ s_{a\,4} &= s_P - s_R. \end{aligned}$$

Für $s = 0$ (Schwächung) ergibt sich also:

$$I_{s=0}/I_0 = \frac{1}{3} + \frac{1}{6}\left[F\left(\frac{s_R}{a}\right) + F\left(\frac{s_P}{a}\right) + F\left(\frac{s_P + s_R}{a}\right) + F\left(\frac{s_P - s_R}{a}\right)\right].$$

Für die Stelle $s = s$, wenn $s > a$ (Ablenkung) ergibt sich:

$$I_s/I_0 = \frac{1}{6}\cdot\frac{1}{2}\cdot\left\{\left[F\left(\frac{s_R}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_R}{s-a}\right)\right] + \left[F\left(\frac{s_P}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_P}{s-a}\right)\right]\right.$$
$$\left. + \left[F\left(\frac{s_P+s_R}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_P+s_R}{s-a}\right)\right] + \left[F\left(\frac{s_P-s_R}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_P-s_R}{s-a}\right)\right]\right\}.$$

Für großes s konnten wir die vereinfachte Formel

$$I_s/I_0 = \frac{1}{4}\cdot\left[F\left(\frac{s_P}{s+a}\right) - F\left(\frac{s_P}{s-a}\right)\right]$$

benutzen, in der $s_R = 0$ gesetzt ist.

Zur Berechnung der Zahlenwerte von s_P und s_R berechnen wir zunächst $s_{a\,0}$ für 1 KM aus der Formel

$$s_{a\,0} = \frac{M\cdot(\partial H/\partial s)\cdot l^2}{4\,RT} = \frac{3{,}023\cdot 1{,}68\cdot 10^5\cdot 200}{4\cdot 8{,}31\cdot 10^7\cdot 90} = 3{,}38_3\cdot 10^{-3}\text{ cm},$$

wobei M 1 KM pro Mol, $\partial H/\partial s$ die gemessene Inhomogenität des Feldes ist und l^2 sich aus den Apparatdimensionen ergibt (der Strahl lief 10 cm im Feld und dann noch 5 cm hinter dem Feld). Setzt man das Rotationsmoment $\mu_R = 0{,}85$ KM, das Protonenmoment $\mu_P = 2{,}5$ KM, so wird

$$s_R = 2{,}88\cdot 10^{-3}\text{ cm}$$

und

$$s_P = 16{,}92\cdot 10^{-3}\text{ cm}.$$

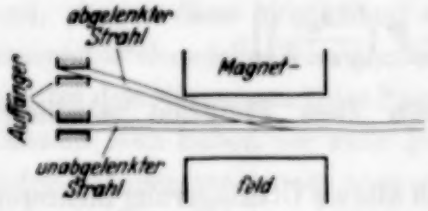


Fig. 6.

In analoger Weise wurde die Rechnung in den übrigen Fällen durchgeführt.

Die so berechneten Intensitäten ergeben noch nicht direkt die beobachteten Werte, sondern müssen noch korrigiert werden wegen des Umstandes, daß der Auffängerkanal parallel mit sich selbst verschoben wurde, während die abgelenkten Moleküle schräg in ihn hineinlaufen (Fig. 6). Da die Richtung der abgelenkten Moleküle derart ist, als ob sie geradlinig von der Mitte des Feldes kämen, also aus einem Abstand von 10 cm vom Auffänger, und der Auffängerkanal eine Breite von 0,02 mm und eine Länge von 4 mm hat, ist die gemessene Intensität pro hundertstel Millimeter Auffängerverschiebung um 1% kleiner als die tatsächliche.

Über das magnetische Moment eines rotierenden Wasserstoffmoleküls.

Von **G. C. Wick** in Rom.

(Eingegangen am 27. Mai 1933.)

Bei der Messung des magnetischen Moments des Protons spielt das sogenannte „magnetische Rotationsmoment" eines Wasserstoffmoleküls eine wichtige Rolle. Letzteres wird hier theoretisch berechnet und mit dem Experiment verglichen.

In jüngster Zeit ist die Technik der Messung von magnetischen Momenten nach der Molekularstrahlenmethode so weit fortgeschritten, daß es nun möglich ist, nach dieser Methode selbst sehr kleine Momente $\left(\text{von der Größenordnung eines Kernmagnetons} = \frac{\text{Bohrsches Magneton}}{1840}\right)$ zu bestimmen.

Durch Verwendung von Wasserstoffmolekularstrahlen haben R. Frisch und O. Stern die wichtige Frage nach dem magnetischen Eigenmoment des Protons angegriffen[1]). Dabei liegt eine besondere Schwierigkeit darin, daß die Moleküle ein magnetisches Rotationsmoment (im folgenden: M. R. M.) besitzen. Darunter verstehen wir das vom Protonenspin gänzlich unabhängige Moment, welches das Molekül infolge der Rotation besitzt.

Das Protonenmoment und das M. R. M. sind von derselben Größenordnung; infolge der Nichtmonochromatizität des Primärstrahles kann man sie nicht *beide* aus der Analyse des Aufspaltungsbildes im Stern-Gerlach-Versuch entnehmen[2]); das M. R. M. muß also schon vorher bekannt sein.

Letzteres wurde sowohl theoretisch (s. unten) wie experimentell (durch Verwendung von reinem Parawasserstoff) ermittelt. Dabei ergab sich ein Widerspruch zwischen den zwei Werten (freundliche persönliche Mitteilung von Herrn Prof. Stern an Herrn Prof. Fermi). Nach diesem Resultat habe ich, auf Veranlassung von Prof. Fermi, die Richtigkeit einer Annahme näher untersucht, die bei der theoretischen Abschätzung gemacht worden war.

Die langsame Rotation der Kerne stellt eine nur kleine Störung der Elektronenbewegung relativ zu den Kernen dar. Vernachlässigt man diese

[1]) R. Frisch u. O. Stern, ZS. f. Phys. **85**, 4, 1933; für die Mitteilung seiner Resultate vor der Publikation bin ich Herrn Prof. Stern sehr dankbar.

[2]) Für alle Einzelheiten siehe die oben erwähnte Arbeit.

Störung ganz und gar, so bekommt man für das M. R. M. Formel (1), die der Ausgangspunkt für die frühere Abschätzung gewesen ist. Ihre anschauliche Bedeutung ist, daß man so rechnen kann, als ob die Elektronenwolke wie ein starrer Körper rotiert.

Nun wird die Bewegung von der Rotation so gestört, daß in der Elektronenwolke im Mittel eine Zirkulation um die Kerne entsteht, und daraus ein magnetisches Moment. Daß die Störung klein ist, kommt darin zum Ausdruck, daß dieses Moment sehr klein ist, aber klein im Vergleich zum Bohrschen Magneton! Mit dem kleinen Moment (1) ist es im allgemeinen vergleichbar. (Formal kommt das dadurch zustande, daß beide Momente von derselben Ordnung in der Rotationsgeschwindigkeit ω sind.)

Berücksichtigt man die Störung in erster Näherung, so bekommt man für das M. R. M. die neue Formel (2).

Es ist bemerkenswert, daß auch nach (2) das M. R. M. proportional zur Rotationsquantenzahl J anwächst; dadurch wird das Verfahren von Frisch und Stern zur Ermittlung des Protonenmomentes theoretisch gerechtfertigt.

Leider ist es zur Zeit unmöglich, die Summe in (2) anständig zu berechnen. Sonst hätte man eine, meines Erachtens, ganz zuverlässige Bestimmung des M. R. M. Immerhin ergibt eine etwas rohe Abschätzung als obere und untere Grenze 0,925 bzw. 0,36 Kernmagnetonen, für $J = 1$, was mit dem experimentellen Befund (vielleicht 0,8 bis 0,9) wohl verträglich ist.

Störungstheorie. Wir nehmen an, daß die Kerne in festem Abstand ϱ voneinander mit konstanter Geschwindigkeit ω um die z-Achse rotieren. Das ist erlaubt, weil wir nur Glieder erster Ordnung in ω berücksichtigen, so daß wir die Rückwirkung der Elektronen auf die Kerne vernachlässigen dürfen; dann ist auch eine wellenmechanische Beschreibung der Kerne überflüssig[1]). Wir benutzen ein mit den Kernen rotierendes Bezugsystem $0xyz$.

Bei ruhenden Kernen verschwindet das resultierende magnetische Moment der Elektronen (kein Moment in der Richtung der Kernverbindungslinie, weil der Grundzustand ein $^1\Sigma$ ist; kein mittleres Moment senkrecht dazu aus Symmetriegründen). Dasselbe würde, bei $\omega \neq 0$, für das Moment relativ zum rotierenden Bezugsystem gelten, wenn wir die Störung durch

[1]) Eine nähere Diskussion aller Annahmen und Einzelheiten erscheint an anderer Stelle, N. Cim.

die Rotation vernachlässigen. Dann bleibt nur ein „Mitführungsmoment" übrig; das absolute M. R. M. ist dann:

$$= \frac{e}{2Mc}\frac{h}{2\pi}J - \frac{e}{2c}\omega\,\Sigma\,\overline{x^2+y^2}, \qquad (1)$$

das erste Glied stellt den Beitrag des Bahnmomentes der Protonen dar. Die Summe ist über die Elektronen zu erstrecken.

Untersuchen wir jetzt die Rotationsstörung. Diese ist nach dem Larmorschen Satze äquivalent (bis auf Glieder in ω^2) zur Wirkung eines homogenen, zur z-Achse parallelen Magnetfeldes, der Größe $H = -\frac{2mc}{e}\omega$. Dieses Feld erzeugt nach van Vleck[1]) ein relatives Moment:

$$H\left\{-\frac{e^2}{4mc^2}\Sigma\,\overline{x^2+y^2} + \frac{e^2}{2m^2c^2}\sum_n{}'\frac{|L_{on}|^2}{E_n - E_o}\right\}.$$

Das diamagnetische Glied hebt sich gerade mit einem Term von (1) auf, und es bleibt für das M. R. M.:

$$J - \frac{4}{mc^2}\sum_n{}'\frac{|L_{on}|^2}{E_n - E_o}J \quad \text{Kernmagnetonen.} \qquad (2)$$

Dabei ist E_n die Energie des n-ten Elektronenzustandes; die Summe ist über alle angeregten Elektronenzustände zu erstrecken. L_{on} sind die Matrixelemente der z-Komponente des Gesamtdrehimpulses der Elektronen.

Zur Abschätzung der Summe in (2) ersetzen wir[2]) den variablen Nenner $E_n - E_o$ durch einen konstanten Mittelwert, in dessen Wahl natürlich eine gewisse Willkür steckt. Als solchen nehmen wir den auch von van Vleck und Frank benutzten Wert 1,23 Rydberg. Dann ist zur Berechnung von:

$$\sum_n{}'|L_{on}|^2 = \overline{L^2}$$

nur die Kenntnis der Eigenfunktion für den Grundzustand notwendig. Trotzdem ist eine zuverlässige Abschätzung sehr schwierig, weil wir auf angenäherte Eigenfunktionen angewiesen sind, und das Integral $\int \psi L^2 \psi d\tau$ sehr empfindlich gegen kleine Fehler in ψ ist. Van Vleck und Frank[3]) berechnen $\overline{L^2}$ mit der Wangschen Eigenfunktion[4]), und schätzen den Fehler

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. (2) **31**, 587, 1928; für die Bezeichnungen siehe unten.

[2]) Siehe J. H. van Vleck u. A. Frank, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 539, 1929.

[3]) l. c.

[4]) S. C. Wang, Phys. Rev. **31**, 579, 1928.

auf 5 bis 10%. Um dies zu kontrollieren, habe ich eine andere Eigenfunktion[1]) benutzt, nämlich, bis auf einen Normierungsfaktor:

$$u = e^{-\varkappa(r_1 + r_2 + \varrho_1 + \varrho_2)},$$

wobei $r_1\, r_2 \varrho_1 \varrho_2$ die Abstände des ersten und zweiten Elektrons von den zwei Zentren bedeuten, und der Parameter $\varkappa$ nach der Ritzschen Methode bestimmt ist. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt.

	Diss.-Arbeit	Fehler %	$\overline{\left(\frac{2\pi}{h} L\right)^2}$	M. R. M. für $J = 1$	$\chi \cdot 10^6$
Eig. F. von Wang . . .	3,75	1,6	0,20	0,36	4,20
Eig. F. u	2,91	3,4	0,023	0,925	3,96
Experimentell	4,5	—	—	0,8—0,9	etwa 3,96

In der ersten Kolonne ist die Dissoziationsarbeit des Moleküls in Volt. In der zweiten der prozentuelle Fehler im Eigenwert als Kriterium für den Fehler in der Eigenfunktion. Die zwei Werte von $\overline{L^2}$ zeigen, wie vorsichtig man bei der Anwendung von derartigen Eigenfunktionen vorgehen muß. Es ist sehr wahrscheinlich, daß der erste Wert eine obere Grenze darstellt. Der zweite ist sicher eine untere Grenze. In der letzten Kolonne ist zum Vergleich die (viel weniger empfindliche) magnetische Suszeptibilität pro Mol eingetragen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Fermi für die Anregung zu dieser Arbeit und viele wertvolle Ratschläge herzlichst zu danken.

[1]) Ausführlicher in der oben zitierten Arbeit in N. Cim.

Zur Diffusion von Metallen in Quecksilber.

Von **Fritz Weischedel** in Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1933.)

Die Diffusion der Metalle Zn und Cd in Hg wurde untersucht. Die hierfür angewandte Methode, welche auf der Bestimmung von Konzentrationsänderungen durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit beruht, wird beschrieben. Die für Zn und Cd erhaltenen Diffusionskoeffizienten werden angegeben und mit den seitherigen Messungen verglichen.

I. Einleitung. Alle für Diffusionsuntersuchungen anwendbaren Methoden richten sich nach den verschiedenen Möglichkeiten zur Bestimmung von Konzentrationsänderungen. Bei den Amalgamen, um die es sich hier handelt, sind diese Möglichkeiten lange nicht so zahlreich wie etwa bei wässerigen Lösungen, weil alle für die letzteren mit Erfolg angewandten optischen Methoden ausscheiden. In erster Linie kommen die chemische Analyse, potentiometrische Messungen, Dichtebestimmung und Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Frage.

Das Ziel vorliegender Arbeit bildete die Ausarbeitung einer auf der Messung der elektrischen Leitfähigkeit beruhenden Methode zur Bestimmung der Diffusion von Metallen in Quecksilber. Zunächst soll kurz auf die seitherigen Messungen eingegangen werden.

Die Diffusionskonstanten einer größeren Anzahl von Metallen in Hg hat bis jetzt nur M. v. Wogau[1]) bestimmt. Er benutzte im Prinzip eine früher von Graham beschriebene Methode. In einem zylindrischen Gefäß wird eine Hg-Säule mit dem Amalgam des zu untersuchenden Metalls überschichtet, womit die Diffusion beginnt. Nach einer gewissen Zeit wird die Säule in einzelne Schichten zerlegt und durch chemische Analyse bzw. durch potentiometrische Messungen mit einem Vergleichsamalgam der Metallgehalt der verschiedenen Schichten bestimmt. In der vor den eigentlichen Messungen erfolgenden Unterbrechung des Diffusionsvorganges ist ein großer Nachteil zu erblicken. So weisen die aus ein und demselben Versuch für verschiedene Schichten berechneten Diffusionskoeffizienten Unterschiede bis zu 18% (!) auf.

Eine früher von G. Meyer[2]) angewandte Methode vermeidet zwar den erwähnten Nachteil, liefert aber aus anderen Gründen keine genügende Genauigkeit. Das Meßprinzip ist kurz folgendes: An dem einen Ende einer

[1]) M. v. Wogau, Diss. Freiburg i. Br. 1907.
[2]) G. Meyer, Wied. Ann. **61**, 225, 1897.

zylindrischen Säule aus dem zu untersuchenden Amalgam wird durch Elektrolyse beständig das Fremdmetall herausgeschafft, so daß hier dauernd die Konzentration Null herrscht. Die Potentialdifferenz zwischen dem anderen Ende und einem konstant bleibenden Vergleichsamalgam wird nach einer bestimmten Zeit gemessen, und daraus der Diffusionskoeffizient berechnet.

Später haben E. Cohen und H. R. Bruins[1]) eine ähnliche Methode zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Metallen in Hg ausgearbeitet und so verbessert, daß gute Resultate erzielt werden konnten. Das Prinzip ihrer Methode ist schon älter und wurde erstmals von Th. Des Coudres[2]) beschrieben: In die Oberfläche einer Hg-Säule bringt man mittels Elektrolyse eine bestimmte Menge des zu untersuchenden Metalls, welches dann in die Hg-Masse hineindiffundiert. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges wird potentiometrisch dadurch gemessen, daß man zu bestimmten Zeiten nach der Elektrolyse die Potentialdifferenz zwischen Hg-Oberfläche und einer konstanten Amalgamelektrode, welche sich in derselben Sulfatlösung befindet, beobachtet. Es wurde nur für Cd die Diffusionskonstante gemessen.

Zu bemerken ist, daß die den seitherigen Methoden teilweise anhaftenden Ungenauigkeiten nicht einer mangelnden Genauigkeit bei der Messung der Konzentration zuzuschreiben sind, sondern vielmehr systematischen Fehlern, die bei nicht geeigneten Randbedingungen, durch Unterbrechung der Diffusion usw. leicht entstehen und schwer vollständig zu vermeiden sind.

Um derartige Fehlerquellen möglichst auszuschalten, wurden bei der im folgenden zu beschreibenden Methode die Versuchs- und Randbedingungen so gewählt, daß die mit der Diffusion verbundene Konzentrationsänderung direkt in Abhängigkeit von der Zeit und ohne Unterbrechung des Diffusionsvorganges verfolgt werden konnte. So läßt sich auch der Diffusionskoeffizient unmittelbar und verhältnismäßig einfach berechnen.

II. Meßmethode. Ähnlich wie bei anderen Methoden wurde der Diffusionsvorgang betrachtet, den man erhält, wenn man in einem zylindrischen Gefäß reines Quecksilber mit einer gleich hohen Säule von Amalgam des zu untersuchenden Metalls überschichtet. In das Diffusionsmedium waren Drahtsonden eingeführt, zwischen denen der elektrische Widerstand in Funktion der Zeit gemessen, und der zeitliche Diffusionsvorgang so an verschiedenen Stellen des Diffusionsgemisches bestimmt werden konnte, ohne den Diffusionsvorgang zu stören oder zu unterbrechen.

[1]) E. Cohen u. H. R. Bruins, ZS. f. phys. Chem. **109**, 397, 1924.
[2]) Th. Des Coudres, Wied. Ann. **52**, 191, 1894.

Das zu den Messungen verwendete Diffusionsgefäß zeigt Fig. 1. Es ist ein einfacher Glashahn, der in geöffneter Stellung ein zylindrisches Gefäß mit durchweg gleichem Querschnitt (etwa 4 mm Durchmesser) darstellt. Die seitlich in gleichem Abstand von 10 mm symmetrisch zu der gestrichelten Geraden m eingeführten Sonden bestanden aus $\approx 0{,}2$ mm starkem Cu-Draht[1]) und wurden mit Chatterton eingekittet. Ebenso die untere, zur Zuführung des Meßstroms dienende Eisenelektrode E. War die obere Eisenelektrode aufgesetzt, so wurde durch die beiden Elektroden eine zylindrische Säule von genau $2h = 6$ cm Länge begrenzt, in deren Mitte die Stelle m liegt.

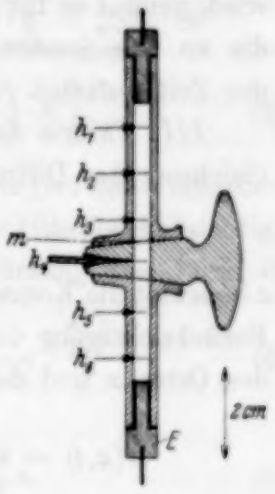


Fig. 1. Diffusionsgefäß im Schnitt.

Die Widerstände zwischen den Sonden des mit Quecksilber oder Amalgam gefüllten Diffusionsrohres waren von der Größenordnung 0,001 Ohm. Ihre Messung geschah am besten in einer Thomsonschen Brückenanordnung. Bei Verwendung von zwei genau gleichen 10000 Ohm-Stöpselrheostaten und einem Vergleichswiderstand von $\approx {}^1/_{50}$ Ohm betrug bei einem Meßstrom von ≈ 2 Amp. die für die Widerstandsbestimmung erzielte Genauigkeit $\approx \pm 0{,}3\%$.

Um die Konzentration an jedem Punkt des Diffusionsrohres berechnen zu können, mußte vor Beginn der eigentlichen Diffusionsmessungen das ganze Rohr mit Hg gefüllt und der Widerstand zwischen je zwei Sonden gemessen werden. War der Hg-Widerstand zwischen allen Sonden bekannt, so wurde das Küken des Hahns um 90^0 gedreht, das über demselben abgetrennte Quecksilber entfernt und durch Amalgam des zu untersuchenden Metalls ersetzt. Beim Zurückdrehen des Kükens in seine alte Stellung gleiten Amalgam und Quecksilber ohne störende Turbulenz übereinander, womit die Diffusion beginnt. Der Widerstand zwischen je zwei Sonden wurde zunächst in Zeitabständen von einigen Stunden, später etwa alle 12 Stunden gemessen. Bei den vorliegenden Randbedingungen war die Diffusion nach ungefähr acht Tagen beendet, d. h. alle Widerstände hatten ihren asymptotischen Endwert nahezu erreicht. Bei Verwendung von Zn Hg mit einer anfänglichen Konzentration von 1% beträgt die gesamte während der Diffusion zwischen zwei Sonden eintretende Widerstandsänderung $\approx 7\%$

[1]) Durch einen Sonderversuch wurde nachgewiesen, daß die Menge des in Lösung gehenden Kupfers zu gering war, um eine merkliche Widerstandsänderung zu ergeben.

vom anfänglichen Widerstandswert. Die mittlere Konzentration zwischen zwei Sonden kann aus dem Verhältnis von Amalgamwiderstand zu Hg-Widerstand leicht berechnet werden, wenn die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Amalgame von ihrer Konzentration bekannt ist. Wie anschließend gezeigt wird, genügt es für die Berechnung des Diffusionskoeffizienten, wenn man die an den Sonden gemessenen relativen Widerstandswerte in Funktion der Zeit aufträgt.

III. Theorie der Meßmethode. Wie bekannt, lautet die Differentialgleichung der Diffusion:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \Delta c. \tag{1}$$

c bedeutet die Konzentration, D die Diffusionskonstante. Ihre Lösung unter Berücksichtigung der vorliegenden Randbedingungen ergibt c in Funktion des Ortes x und der Zeit t als:

$$c(x,t) = c_0 \left\{ \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{\substack{n=1 \\ (n \text{ ungerade})}}^{n=\infty} \frac{1}{n} \cdot e^{-\left(\frac{n\pi}{2h}\right)^2 Dt} \cdot \cos\left(\frac{n\pi}{2h}\right) x \right\}. \tag{2}$$

x bedeutet die Entfernung von der Berührungsfläche des Amalgams mit der oberen Eisenelektrode. c_0 ist die Anfangskonzentration des Amalgams. Zur Berechnung der Änderung des Widerstandes zwischen zwei Sonden während der Diffusion muß die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit der Amalgame bekannt sein. Dieselbe wurde aus Arbeiten von Larsen[1]) und Feninger[2]) entnommen. Für kleinere Konzentrationen der flüssigen Amalgame ist die Leitfähigkeit eine lineare Funktion der Konzentration. Um erheblichen mathematischen Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen, wird im folgenden aber eine lineare Beziehung zwischen *Widerstand* und Konzentration angenommen. Es läßt sich leicht zeigen, daß in nicht zu großen Konzentrationsintervallen die Kurve $\varrho = \varrho(c)$ in guter Näherung durch eine Gerade ersetzt werden kann. Der Widerstand zwischen zwei Sonden h_1 und h_2 (Fig. 1) ist

$$w_{(h_1 h_2)} = \frac{1}{q} \int_{h_1}^{h_2} \varrho \, \mathrm{d}x,$$

wo

$$\varrho = \varrho_0 - m \cdot c$$

gesetzt wird. (ϱ = spezifischer elektrischer Widerstand von reinem Hg, m = Tangentenrichtung der sehr schwach gekrümmten Kurve $\varrho(c)$ im

[1]) A. Larsen, Ann. d. Phys. (4) **1**, 126, 127, 1900.
[2]) H. Feninger, Diss. Freiburg 1914.

Punkte $c_0/2$; q = Querschnitt des Diffusionsgefäßes.) Durch Einsetzen der Beziehung für c [Gleichung (2)] und Integration über x wird die *rein zeitliche* Abhängigkeit des Widerstandes zwischen h_1 und h_2 erhalten als:

$$w_{(h_1\,h_2)} = \frac{\varrho_0}{q}(h_2 - h_1) - \frac{m \cdot c_0}{2q}(h_2 - h_1) - \frac{4\,c_0 \cdot h \cdot m}{\pi^2 \cdot q} \cdot \sum_{\substack{n=1 \\ (n\ \text{ungerade})}}^{n=\infty} \cdot \frac{1}{n^2}$$

$$\cdot e^{-\left(\frac{n\pi}{2h}\right)^2 Dt} \cdot \left[\sin\left(\frac{n\pi}{2h}\right)h_2 - \sin\left(\frac{n\pi}{2h}\right) \cdot h_1\right]. \qquad (3)$$

Man erkennt, daß von einem gewissen t ab aufwärts (bei den Versuchen etwa $t > 30$ Stunden) in der Summe nur noch das erste Glied berücksichtigt zu werden braucht. Man kann dann (mit den Abkürzungen w_∞ und k) schreiben:

$$w = w_\infty - k\left[\sin\left(\frac{\pi}{2}\,\frac{h_2}{h}\right) - \sin\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{h_1}{h}\right)\right] \cdot e^{-\frac{\pi^2 D}{4h^2}t}. \qquad (4)$$

Oder logarithmiert:

$$\ln(w_\infty - w) = \ln\{k[\ldots]\} - \frac{\pi^2 D}{4h^2}\,t. \qquad (5)$$

$(w_\infty - w)$ muß also logarithmisch in Funktion der Zeit aufgetragen eine Gerade liefern, aus deren Neigung sich D sofort ergibt. Der asymptotische Wert w_∞, der experimentell natürlich nicht ganz erreicht wird, könnte aus der berechenbaren Endkonzentration mittels der bekannten Konzentrationswiderstandsbeziehung errechnet werden. Doch erwies es sich als genauer, durch *Probieren* einen solchen Wert w_∞ zu finden, für den Linearität zwischen $\ln(w_\infty - w)$ und t besteht. Es ist leicht zu sehen, daß außer der Form der $w - t$-Kurve *nur* noch die Höhe h der diffundierenden Säulen in die Berechnung von D eingeht, dagegen z. B. *nicht* mehr die Lage der Sonden und der Proportionalitätsfaktor zwischen Widerstand und Konzentration.

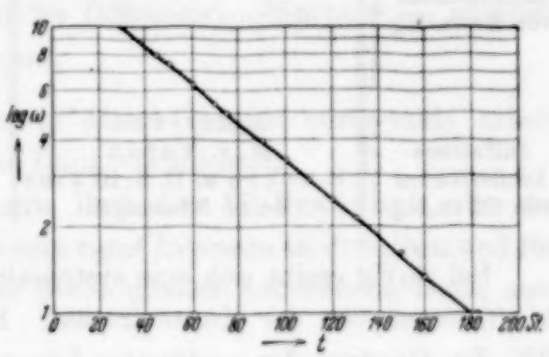


Fig. 2. Diffusion von 0,475 %igem Zn Hg.

IV. Messungen und Resultate. Die für die Diffusionsmessungen gebrauchten Amalgame wurden elektrolytisch hergestellt und bis zu ihrer Verwendung unter einer konzentrierten Sulfatlösung des entsprechenden Metalls aufbewahrt. Dadurch waren die Amalgame vor Oxydation und Verunreinigung geschützt. Die Messungen wurden mit Zn Hg und Cd Hg in verschiedenen Konzentrationen ausgeführt. In Fig. 2 sind z. B. die für Zn Hg

von der *mittleren* Konzentration 0,475% an den Sonden h_1 und h_2 erhaltenen Widerstandswerte in Funktion der Zeit logarithmisch aufgetragen. Unter der mittleren Konzentration ist die nach Beendigung der Diffusion sich einstellende gleichmäßige Konzentration zu verstehen, die gleich der halben Anfangskonzentration ist. Der Gleichung (3) bzw. (5) entsprechend liegen von $t = \approx 30$ Stunden ab die gemessenen Punkte auf einer Geraden. Zur Kontrolle wurde in einigen Fällen mit dem gefundenen Wert von D nach Gleichung (3) die *ganze* Zeitkurve berechnet. Sie ergab eine durchaus befriedigende Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve auch für *kleine* Werte von t, wo in der Summe der Gleichung (3) nicht nur das erste Glied berücksichtigt werden muß.

An den Sondenpaaren (h_1 h_2) und (h_5 h_6) geht die gemessene Kurve schon nach kürzerer Zeit als an den mittleren Sondenpaaren in eine reine e-Kurve über. Bei jedem Versuch wurde daher aus den beiden für die äußeren Sondenpaare gefundenen Werten von D der Mittelwert gebildet, da für diese Werte die Genauigkeit am größten ist. Die erhaltenen Resultate im Vergleich mit den seitherigen Messungen zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

	Beobachter	t^0 C	Konzentration Gew.-%	D $\frac{cm^2}{Tag}$
Diffusionskoeffizienten von Zn in Hg	G. Meyer	15,0	0,1	2,09
	M. v. Wogau	15,0	0,1	2,19 ± 7,3 %
	Meine Messungen	20,0	0,235	1,44 ± 3,0 %
			0,475	1,39 ± 3,0 %
			0,675	1,35 ± 1,0 %
			0,85	1,315 ± 1,0 %
			0,90	1,265 ± 1,6 %
Diffusionskoeffizienten von Cd in Hg	G. Meyer	15,0	0,1	1,56
	M. v. Wogau	15,0	0,1	1,52 ± 6 %
	E. Cohen u. H. R. Bruins	20,0	0,06	1,316 ± 0,3 %
	Meine Messungen	20,0	0,9 — 1,5	1,32 ± 5 %

Bei Zn Hg ergibt sich eine systematische Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Konzentration. Bei Cd Hg, das bis zu mindestens 3% den Gesetzen der verdünnten Lösungen gehorchen soll, ist eine solche weniger wahrscheinlich.

Eine Übereinstimmung der von mir gefundenen Werte mit denen von Meyer und v. Wogau ist nicht vorhanden. Die Reduktion auf gleiche Temperatur mit den von v. Wogau angegebenen Temperaturkoeffizienten würde die Diskrepanz noch erhöhen. Die Tatsache, daß Meyer und v. Wogau für die Diffusionskoeffizienten von Zn und Cd in Hg dieselben

Werte finden, kann allerdings nicht als Beweis für deren Richtigkeit gelten, da gegen die entsprechenden Messungen Einwände erhoben werden können[1]).

Für Cd stimmt der von mir gefundene Wert mit dem von Cohen und Bruins angegebenen gut überein, während auch hier die Werte von Meyer und v. Wogau höher liegen.

Auf Grund der Annahme, daß die Metalle in Hg-Lösung einatomig sind, und die Atome Kugelform besitzen, hat v. Wogau eine Reihe von Diffusionskoeffizienten auch theoretisch bestimmt. (Der Diffusionsvorgang wird als Bewegung einer Reihe von Kugeln in einer reibenden Flüssigkeit aufgefaßt.) Während nun bei den Alkali- und Erdalkalimetallen die Übereinstimmung mit den beobachteten Diffusionskoeffizienten befriedigend ist, beträgt bei den Schwermetallen Zn, Cd, Pb, Sn der Unterschied 100% und mehr. Nimmt man an, daß die Theorie das *Verhältnis* der Diffusionskoeffizienten von Zn und Cd richtig wiedergibt, dann müßte der Diffusionskoeffizient von Zn um 14,5% *höher* sein als der von Cd. Während dieser Unterschied nach meinen Messungen 9% beträgt, findet v. Wogau einen um $\approx 50\%$ höheren Wert für Zn.

Wenn auch bei der beschriebenen Methode die Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung nicht ganz so hoch war wie bei einigen anderen Methoden, so hat sie doch den großen Vorzug, daß *nicht* nach einer bestimmten Zeit der Diffusionsvorgang unterbrochen und dann aus *einem* Meßwert D bestimmt wird, sondern daß die ganze Zeitkurve des Diffusionsvorganges erhalten wird, die die Berechnung von D auf eine viel zuverlässigere Grundlage stellt. In die Berechnung geht außer dem Verlauf der Widerstand-Zeit-Kurve nur noch die ziemlich genau bestimmbare Höhe h ein, so daß den erhaltenen Werten des Diffusionskoeffizienten ein ziemlich hoher Grad von Sicherheit zukommt.

Herrn Prof. Dr. E. Regener, in dessen Institut vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

Insbesondere möchte ich Herrn Prof. Dr. W. Braunbek, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, für sein reges Interesse an derselben und für viele wertvolle Hinweise an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) E. Cohen u. H. R. Bruins, ZS. f. phys. Chem. **109**, 420, 1924.

Über die Mischkristallbildung bei ein- und vielkristallinem Material.

Von **E. Schmid** in Freiburg, Schweiz, und **G. Siebel** in Bitterfeld.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Juni 1933.)

Vergleich von Ein- und Vielkristall hinsichtlich: 1. der Korngrößenabhängigkeit der Gitterkonstanten bei den α-Mischkristallegierungen Al—Mg, Zn—Mg und Ag—Cu; 2. der Sättigungsgrenze des Mischkristallgebietes für Al—Mg und Ag—Cu. Innerhalb der heute erreichten Genauigkeit treten keine Unterschiede zutage.

Von P. Wiest[1]) war am System Silber—Kupfer beobachtet worden, daß bei kupferreichen Legierungen die mit der Mischkristallbildung einhergehende Gitterkonstantenänderung bei Schmelzfluß*einkristallen* stets kleiner war als bei rekristallisiertem, *vielkristallinem* Material gleicher Zusammensetzung. Der Effekt nahm mit steigender Silberkonzentration zu: während beispielsweise bei 2 Gew.-% Ag der Unterschied in den Gitterkonstanten von Ein- und Vielkristallen $1^0/_{00}$ betrug[2]), stieg er bei 6% Ag auf $2^0/_{00}$. Im Zusammenhang damit wurde im einkristallinen Zustand auch eine erheblich größere Löslichkeit für Silber gefunden; die Unterschiede erreichten hier bei 770° C 3,4 Gew.-% Ag.

Neuerdings wurden ähnliche Beobachtungen auch bei Gold-Silber-[3]) und Kupfer-Aluminium-Legierungen[4]) gemacht. Im letzten Beispiel sind die Befunde allerdings nicht einheitlich, da hier verschiedentlich auch völliges Fehlen eines Korngrößeneffektes angegeben wird[5]).

Eine Deutung des so unerwarteten Einflusses der Korngröße (oder der Vorgeschichte des Materials) ist bisher nicht erbracht worden. Bei der grundsätzlichen Bedeutung, die dem Bestehen eines solchen Einflusses zukommt, schien es uns dringend geboten, das zugrundeliegende experimentelle Material nach Möglichkeit zu verbreitern. Wir berichten im weiteren über unsere Untersuchungen an den Mischkristallreihen Aluminium—Magnesium, Zink—Magnesium und Silber—Kupfer[6]).

---

[1]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **74**, 225, 1932; im folgenden mit l. c. bezeichnet.

[2]) Vielkristallwerte nach N. Ageew, M. Hansen u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **66**, 350, 1930.

[3]) P. Wiest, ZS. f. Phys. **81**, 121, 1933.

[4]) A. Phillips u. R. M. Brick, Metallwirtschaft **12**, 161, 1933.

[5]) E. Schmid u. G. Wassermann, ebenda **11**, 372, 1932; P. Wiest, ZS. f. Phys. **81**, 121, 1933.

[6]) Vgl. E. Schmid u. G. Siebel, Metallwirtschaft **11**, 685, 1932.

1. Aluminium—Magnesium und Zink—Magnesium.

Ausgangsmaterial für den Vergleich der Gitterkonstantenänderungslinie und der Löslichkeitslinie ein- und vielkristalliner Proben waren Le-

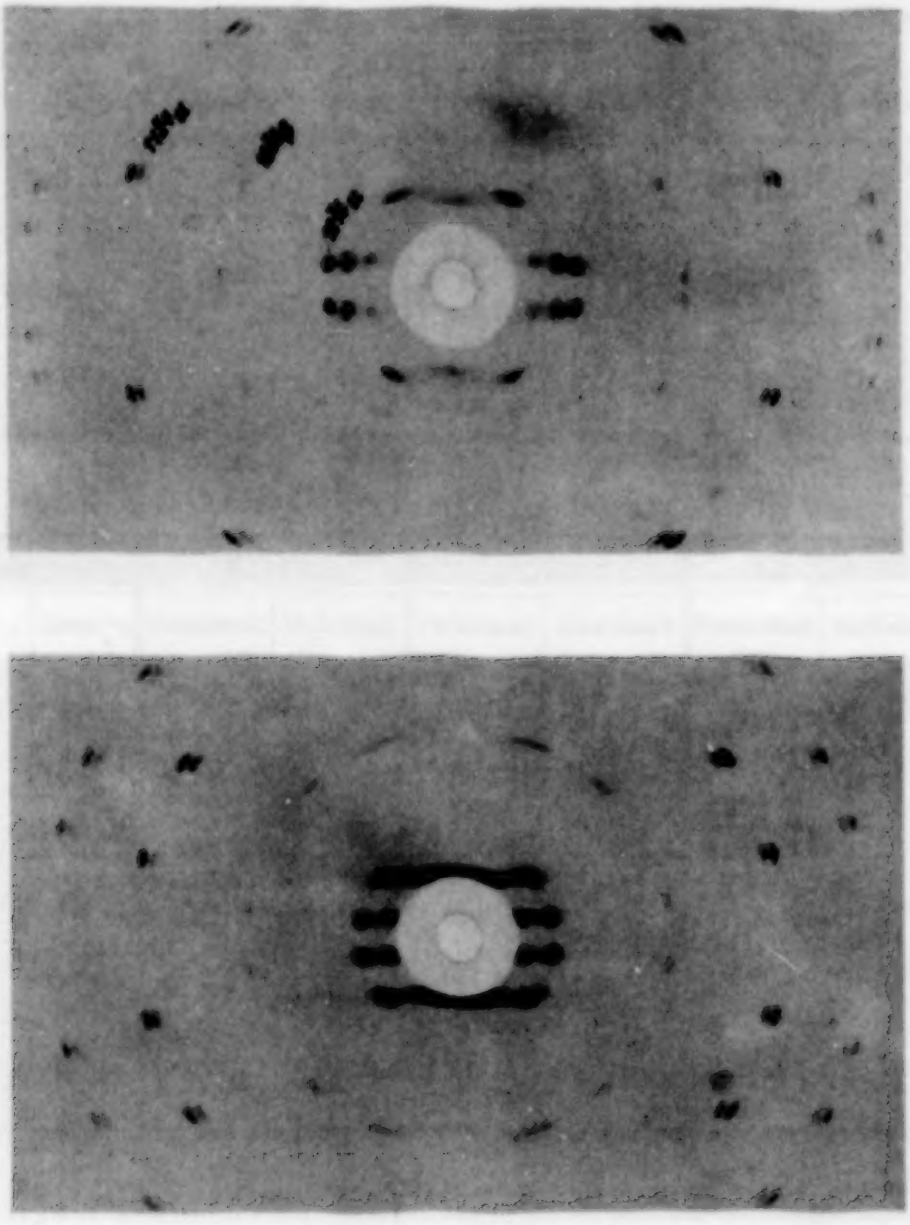


Fig. 1. Präzisionsdiagramme von Aluminium-Magnesium-Mischkristallen (Fe-Strahlung, Plattendistanz = 90 mm).
a) 1,07 % Al, b) 3,95 % Al.

gierungen verschiedenen Aluminium- bzw. Zinkgehalts, die in Form gepreßter Drähte von 3 bis 5 mm Durchmesser vorlagen (Reinheitsgrad des Magnesiums etwa 99,9%; Hauptbeimengungen: Mn, Si und Fe).

Über die Untersuchungen an feinkörnigem Material ist schon früher berichtet worden[1]). Die Herstellung der Legierungs*einkristalle* erfolgte durch Rekristallisation nach kritischer Kaltreckung). Zur Bestimmung der Gitter-

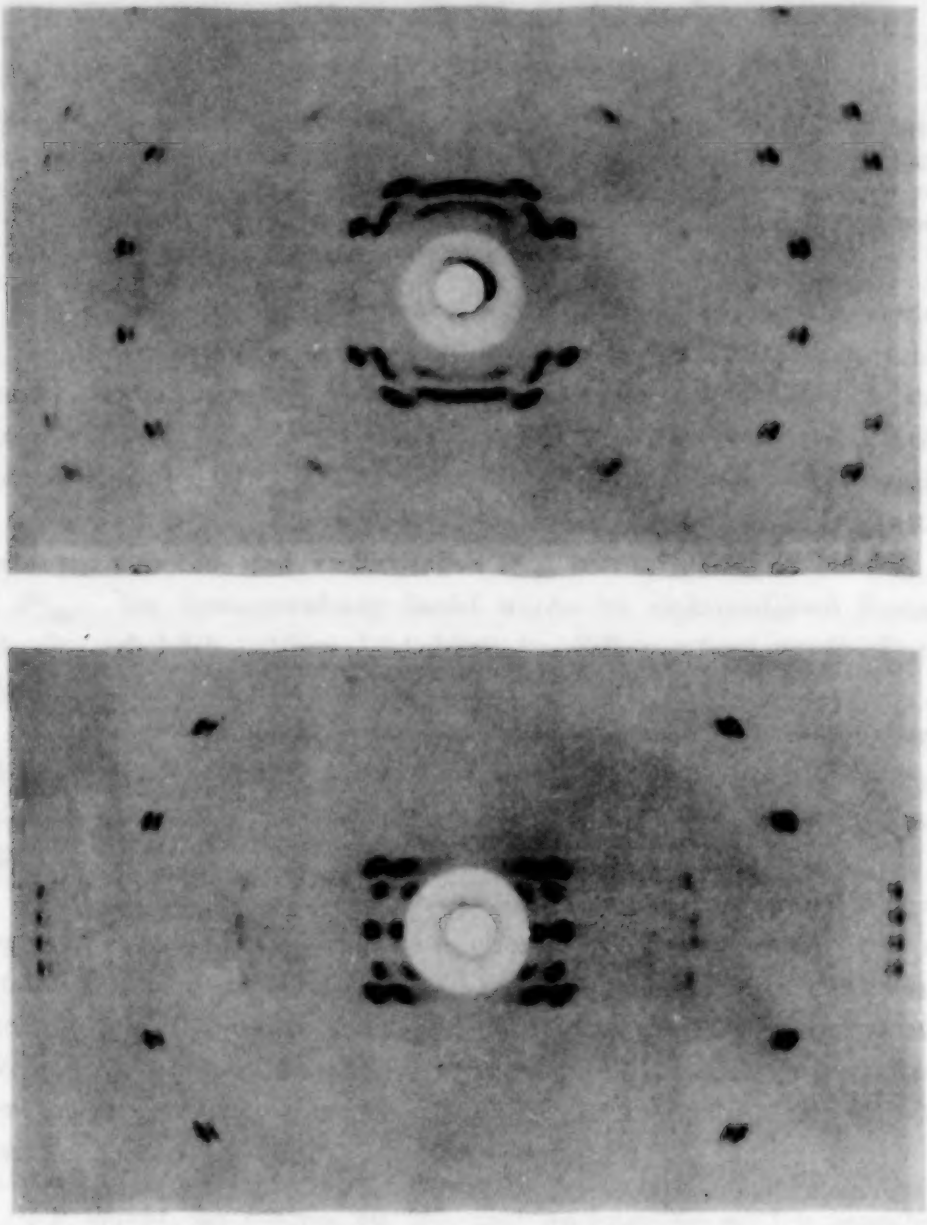


Fig. 2. Präzisionsdiagramme von Zink-Magnesium-Mischkristallen.
a) 1,02 % Zn, b) 3,12 % Zn.

konstanten wurden Präzisionsröntgenaufnahmen mit Fe-Strahlung aufgenommen. Einige der erhaltenen Diagramme sind in den Fig. 1 und 2 dar-

[1]) E. Schmid u. H. Seliger, Metallwirtschaft **11**, 409, 1932.

gestellt. Eine Zusammenstellung der hieraus berechneten Netzebenenabstände der $\{10\bar{1}5\}$-, $\{12\bar{3}3\}$- und $\{11\bar{2}4\}$-Ebenen ist in den Tabellen 1 und 2

Tabelle 1. Gitterkonstanten von Al-Mg-Mischkristallen.

Al-Konzentration		$d(10\bar{1}5)$		$d(12\bar{3}3)$		$d(11\bar{2}4)$	
Gew.-%	Atom-%	Vielkristall	Einkristall	Vielkristall	Einkristall	Vielkristall	Einkristall
0	0	0,9738	0,9737	0,8966	0,8965	1,0091	1,0090
1,07	0,97	0,9729	0,9730		0,8958	1,0080	1,0082
1,98	1,78	0,9722	0,9722	0,8950	0,8948	1,0072	1,0068
3,95	3,56	0,9704	0,9704	0,8932	0,8932	1,0053	1,0052
5,72	5,16	0,9686	0,9684	0,8911	0,8913	1,0031	1,0034
7,81	7,06			0,8893	0,8894 (0,8896)*	1,0013	1,0011 (1,0015)
9,58	8,70			0,8877	0,8877 (0,8875)	0,9998	0,9998 (0,9994)

*) Eingeklammerte Werte von nachträglich homogenisierten Kristallen (125 Std. bei 445° C).

Tabelle 2. Gitterkonstanten von Zn-Mg-Mischkristallen.

Zn-Konzentration		$d(10\bar{1}5)$		$d(12\bar{3}3)$		$d(11\bar{2}4)$	
Gew.-%	Atom-%	Vielkristall	Einkristall	Vielkristall	Einkristall	Vielkristall	Einkristall
0	0	0,9738	0,9737	0,8966	0,8965	1,0091	1,0090
0,50	0,19	0,9734		0,8965		1,0088	
1,02	0,38	0,9733	0,9732	0,8961	0,8961	1,0084	1,0085
1,62	0,61	0,9730	0,9729	0,8959	0,8959	1,0081	1,0083
2,30	0,87	0,9726	0,9726	0,8955	0,8955	1,0078	1,0078
3,12	1,19	0,9723	0,9720 (0,9721)*	0,8952	0,8950 (0,8951)	1,0075	1,0071 (1,0072)
4,56	1,72	0,9715 0,9713	0,9717	0,8945 0,8942	0,8946	1,0069 1,0068	1,0066

*) Kristall 120 Std. bei 445° C homogenisiert.

Tabelle 3.

Gitterkonstanten von Al-Mg-Mischkristallen nach verschiedener Anlaßbehandlung.

Al-Gehalt	Anlaßbehandlung	$d(10\bar{1}5)$	$d(12\bar{3}3)$	$d(11\bar{2}4)$	Al-Sättigungs-konzentration
Gew.-%		Å	Å	Å	Gew.-%
9,58	220 Std. bei 218° C*	—**	0,8936	1,0056	3,4
7,81	810 „ „ 218	0,9710	0,8937	1,0058	3,3
9,58	34 „ „ 300 †	—††	0,8910	1,0027	6,3
9,58	24 „ „ 340	—	0,8896	1,0015	7,9
9,58	48 „ „ 340	—	0,8891	1,0010	8,3

* Siedendes Naphthalin. ** Reflexion fehlt zufolge der speziellen Kristallorientierung.
† Salzbad. †† Reflexion tritt nicht mehr auf.

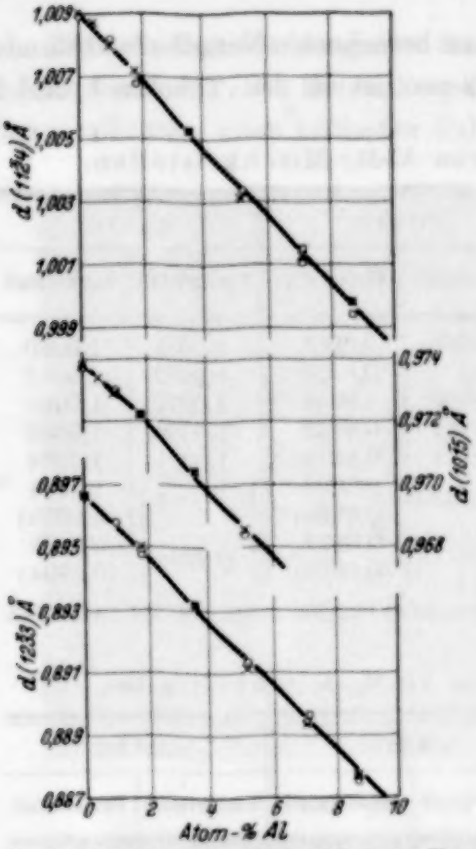


Fig. 3. Konzentrationsabhängigkeit der Netzebenenabstände von Aluminium-Magnesium-Mischkristallegierungen.

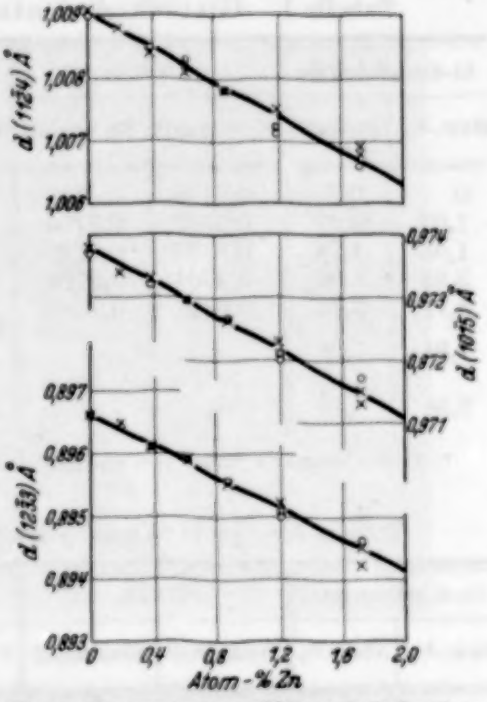


Fig. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Netzebenenabstände von Zink-Magnesium-Mischkristallegierungen.

Fig. 3 und 4. × Vielkristallines Material (Schmid-Seliger). ○ Einkristalle, Herstellungszustand. □ Homogenisierte Einkristalle.

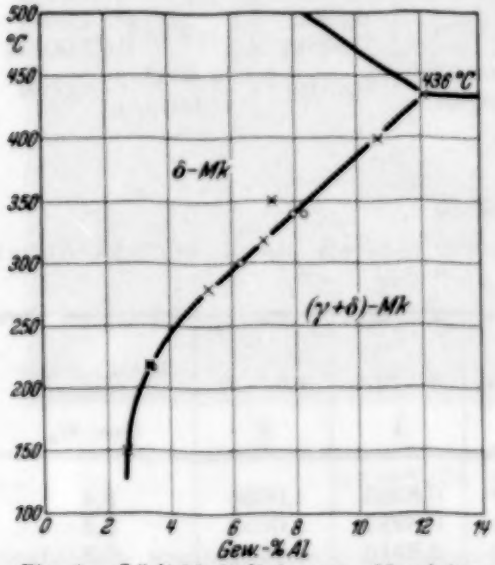


Fig. 5. Löslichkeitslinie von Aluminium-Magnesium-Legierungen. × Vielkristallines Material (Schmid-Seliger). ○ Einkristalle.

gegeben, in welche zum Vergleich auch die früher mit feinkörnigem Material erhaltenen Werte aufgenommen sind. Zufolge ihrer Herstellungsart sind die Kristalle praktisch homogen, wovon einige in den Tabellen enthaltene Ergebnisse Zeugnis ablegen: Mehrtägige Glühung bei 445° C[1]) bringt keine Änderung der Gitterabmessungen mit sich.

Der Vergleich der Netzebenenabstände von Ein- und Vielkristallen, der überdies nochmals in den Fig. 3 und 4 durchgeführt ist, ergibt, daß

[1]) Siedender Schwefel; Proben in Glasröhrchen eingeschmolzen.

systematische, die Meßfehler übersteigende Unterschiede nicht vorhanden sind.

Für die Aluminium-Magnesiumlegierungen wurde weiterhin an Einkristallen röntgenographisch auf Grund der beobachteten Gitterabmessungen die Sättigungskonzentration bei einigen Temperaturen ermittelt (Tabelle 3 und Fig. 5). Ein Kornzerfall trat bei der hierzu nötigen Anlaßbehandlung nicht auf.

Auch der Vergleich der Löslichkeitslinie ergibt keinerlei Unterschiede im Verhalten von Ein- und Vielkristall. Hierzu sei besonders bemerkt, daß es sich in beiden Fällen um Material handelt, das durch Rekristallisation erhalten war.

II. Silber—Kupfer.

1. Kristallherstellung. Die Herstellung der Silber-Kupfereinkristalle geschah in folgender Weise: Zunächst wurde die gewünschte Legierung

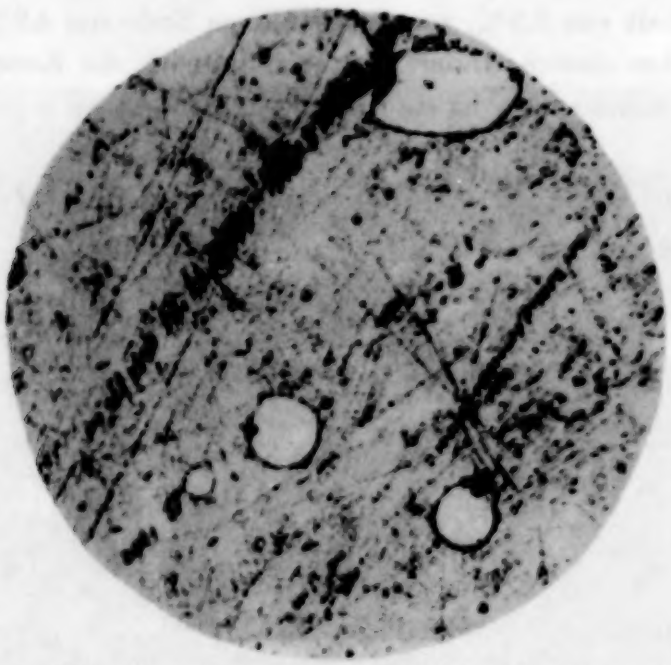


Fig. 6. Silber-Kupfer-Einkristall mit 9,3 % Ag; Herstellungszustand (Ätzmittel: konzentrierte HCl; Vergrößerung = 250).

aus Elektrolytkupfer (0,02% Fe, 0,009% Bi, 0,002% Pb, kein Sn, Sb, As) und reinem Silber in Kohletiegeln in Form von 10 mm dicken Rundstäben erschmolzen. Diese wurden sodann kalt auf etwa 5 mm Dicke heruntergewalzt, im evakuierten Tammannofen in Kohleröhrchen aufgeschmolzen und durch langsames Senken durch die vertikal stehende Heizröhre (etwa 2 mm pro Minute) wieder erstarren gelassen. In der Mehrzahl der Fälle wurden so, oder durch nochmaliges Umschmelzen, im Vakuumofen Proben

erhalten, die aus einem oder nur wenigen großen Kristallen bestanden. Als Ätzmittel wurde konzentrierte Salpetersäure benutzt (Kornfelderätzung).

Von den so hergestellten, bis 7 cm langen Kristallen sind die mit Silbergehalten über 4% inhomogen; sie zeigen tropfenförmige Einschlüsse des silberreichen Mischkristalls (vgl. Fig. 6). Eine 24stündige Homogenisierungsglühung bei 760 bis 780° C führt zur Auflösung des weit überwiegenden Teils des Silbers; die letzten kleinen Reste der zweiten Kristallart werden erst bei Erstreckung der Glühdauer auf den zwei- bis dreifachen Wert beseitigt[1]). Besonders die silberreichen Kristalle ergaben deutliche Abweichungen ihrer Zusammensetzung vom Sollwert. Überdies wurde in einigen Fällen eine Änderung der Konzentration in der Längsrichtung festgestellt (Seigerung). So zeigte z. B. ein Probestab, der in dem zuerst erstarrten etwa 5 cm langen Teil aus wenigen großen Kristallen, weiterhin aus einem 7 cm langen Einkristall bestand, am mehrkristallinen Ende einen Ag-Gehalt von 5,9%, am einkristallinen Ende nur 4,9% (Sollgehalt 5,5% Ag). Aus diesem Grunde war es notwendig, die Konzentration an allen weiter untersuchten Kristallstäbchen gesondert zu ermitteln[2]).

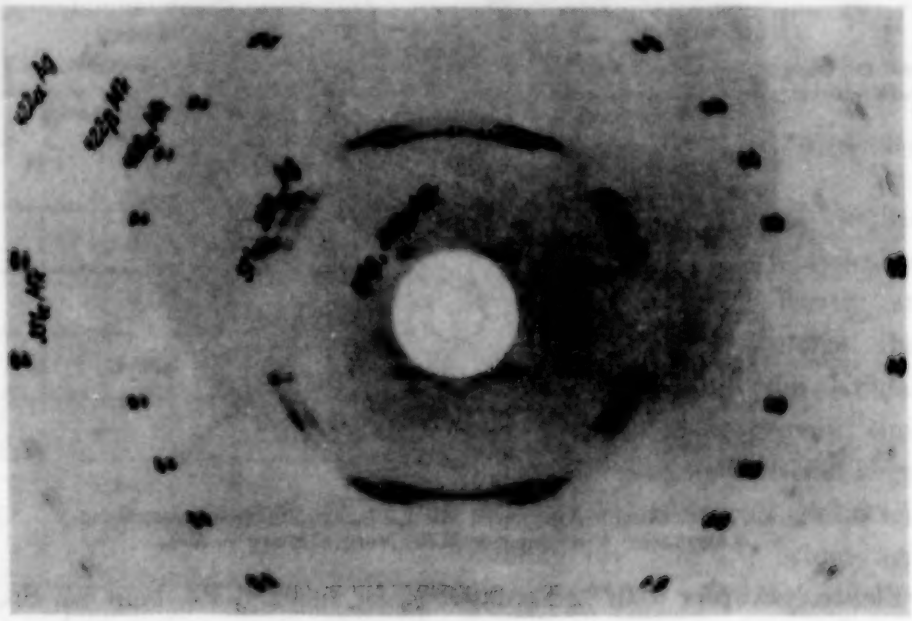


Fig. 7a.

[1]) Zur Glühung wurden die Kristalle in Quarz- oder Porzellanröhrchen eingeschmolzen und nach beendeter Glühung in Wasser energisch abgeschreckt.

[2]) Die chemische Analyse erfolgte gravimetrisch durch Wägung des Silbers als Silberchlorid; die Ag-Bestimmungen wurden wiederholt durch elektrolytische Abscheidung des Silbers kontrolliert.

2. Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten. Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte auf Grund von Präzisionsaufnahmen mit

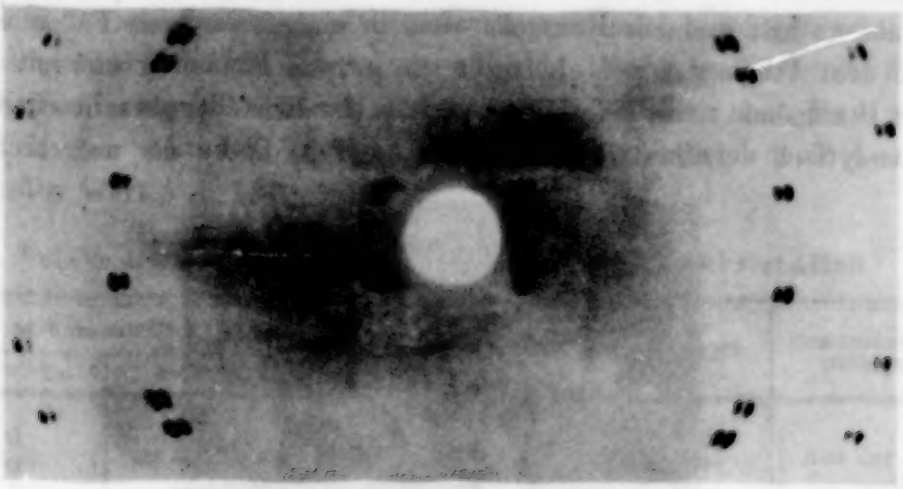


Fig. 7 b.

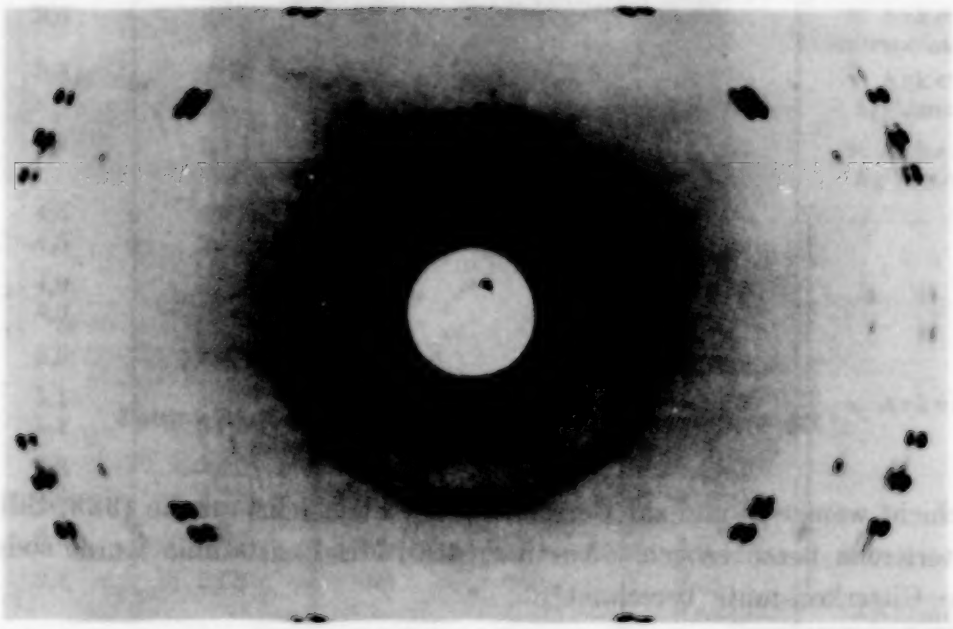


Fig. 7 c.

Fig. 7. Präzisionsdiagramme von Silber-Kupfer-Mischkristallen (Cu-Strahlung, Plattendistanz = 80 mm). a) 4,1 % Ag (versilbert), b) 5,0 % Ag, c) 9,3 % Ag (versilbert).

Cu-Strahlung. Einige der erhaltenen Diagramme sind in Fig. 7 wiedergegeben. Für die Benutzung des van Arkelschen (bzw. des für Planfilm modifizierten Sachs-Weertsschen) Extrapolationsverfahrens fehlen geeignet liegende α-Interferenzen. Wohl aber bieten sich hierfür die β-Inter-

ferenzen der {422}- und {333}- bzw. {511}-Ebenen dar ($Cu\lambda_\beta = 1{,}38933$ Å). Bei sehr kleinen Silbergehalten versagt wegen des Fehlens der {333}-Interferenzen auch die Heranziehung der β-Strahlung für dieses Auswertungsverfahren; hier und zur Kontrolle auch in einigen anderen Fällen wurde nach dem Vorgang von Dehlinger die genaue Plattendistanz mit Hilfe einer Bezugslinie ermittelt. Hierzu wurden die Kristallproben oberflächlich elektrolytisch versilbert (cyankalisches Ag-Bad; Dicke der aufgebrachten

Fig. 8. Orientierter Silberniederschlag auf einem Kupferkristall. Drehkristalldiagramm (Cu-Strahlung).

Schicht wenige μ) und zur Berechnung der Plattendistanz die {333}-Silberinterferenz herangezogen. Aus der {420}-Mischkristallinie wurde sodann die Gitterkonstante berechnet[1]).

[1]) Wie aus Fig. 7a und 7c hervorgeht, weist der oberflächliche Silberniederschlag eine recht ausgeprägte Textur auf. Einige vorläufige Versuche über den Zusammenhang zwischen der Orientierung des Grundkristalls und des Silberüberzugs zeigen, daß dieser in bezug auf die Längsachse vorzugsweise dieselbe Orientierung hat wie der Unterlagskristall. Dies geht aus der Drehkristall-„vorwärts"-Aufnahme der Fig. 8 deutlich hervor, in der zu den {111}- und {200}-Interferenzen des Kupferkristalls stets analog liegende Interferenzmaxima des Silberüberzugs auftreten. Trotz des erheblichen Unterschiedes in den Gitterkonstanten scheint somit ein zum Grundkristall paralleles Aufwachsen des Silberniederschlages bevorzugt.

Das Ergebnis der Gitterkonstantenbestimmungen ist in Tabelle 4 und Fig. 9 dargestellt. Man erkennt zunächst, daß beide Bestimmungsmethoden innerhalb einer Genauigkeit von etwa 0,2‰ miteinander übereinstimmen. Der Anstieg der Gitterkonstanten erfolgt weitgehend linear mit steigender Silberkonzentration: er beträgt 1,63‰ pro Atom-% Silber im Konzentrationsbereich von 1 bis 4 Atom-% Silber und liegt somit deutlich über dem aus strenger Gültigkeit des Vegardschen Gesetzes folgenden Wert von 1,30.

Tabelle 4. Gitterkonstanten von Ag-Cu-Mischkristallen.

Ag-Konzentration		Homogenisierungsglühung	Gitterkonstanten Å	Bestimmungsmethode
Gew.-%	Atom-%			
0	0		3,6073	Aus der Ag-Bezugslinie
0	0		3,6073	
0	0		3,6070	
3,0	1,81	24 Std. bei 760° C	3,6198	Ag-Linie
3,0	1,81	22 „ „ 760	3,6194	
3,0	1,81	22 „ „ 760	3,6185	v. Arkel Extrapolation
3,8	2,30	24 „ „ 760	3,6209	v. Arkel
			3,6207	Ag-Linie
4,1	2,47	48 „ „ 760	3,6227	v. Arkel
			3,6217	Ag-Linie
4,5	2,72	24 „ „ 760	3,6239	
4,5	2,72	24 „ „ 780	3,6244	
4,9	2,95	45 „ „ 780	3,6255	
4,9	2,95	45 „ „ 780	3,6244	
5,0	3,02	45 „ „ 780	3,6254	
5,1	3,09	72 „ „ 780	3,6257	v. Arkel
5,1	3,09	70 „ „ 780	3,6258	
5,3	3,20	45 „ „ 780	3,6269	
5,4	3,25	25 „ „ 760	3,6271	
6,5	3,94	24 „ „ 760	3,6309	
9,3	5,68	48 „ „ 760	3,6348	
			3,6342	Ag-Linie
9,5	5,82	48 „ „ 760	3,6348	v. Arkel

Zum Vergleich sind in Fig. 9 auch die von Wiest[1]) an Einkristallen erhaltene Gitterkonstantenänderungslinie und die von Ageew, Hansen und Sachs[2]) an vielkristallinem Material beobachteten Werte mitein-

[1]) l. c.
[2]) l. c.

gezeichnet. Man sieht deutlich, daß der Wiestsche Befund nicht bestätigt werden konnte. Die von uns erhaltene Konzentrationsabhängigkeit der

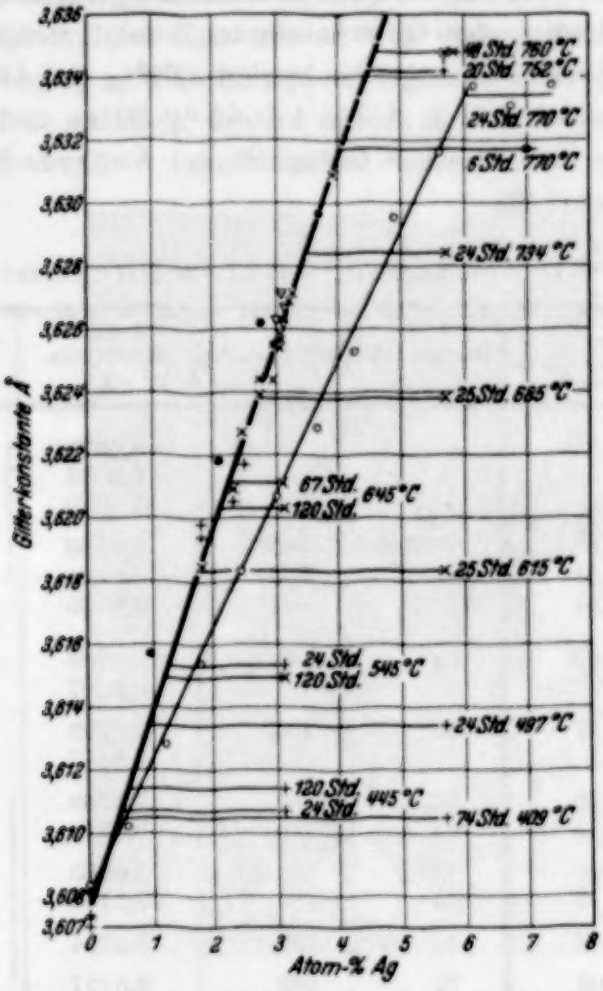


Fig. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten von Silber-Kupfer-Mischkristallen.

× Extrapolationsverfahren.
+ Aus Ag-Bezugslinie.
▽ Bestimmungen am Vielkristall.
○ Bestimmungen von Wiest an Einkristallen.
● Bestimmungen von Ageew, Hansen und Sachs an Vielkristallen.

Gitterkonstanten ist so weitgehend analog der mit Vielkristallen gefundenen, daß sie nicht zur Grundlage eines etwaigen Korngrößeneffektes herangezogen werden kann.

3. *Bestimmung der Löslichkeitslinie.* Zur Bestimmung der Löslichkeitslinie wurden homogenisierte Proben bei verschiedenen Temperaturen bis zur Gleichgewichtseinstellung angelassen, abgeschreckt und sodann Präzisionsbestimmungen der Gitterkonstanten durchgeführt. Zwei der erhaltenen Diagramme sind in Fig. 10 wiedergegeben. Tabelle 5 enthält die gesamten Ergebnisse.

Während bei den höheren Anlaßtemperaturen (von über 497° C an) der Einkristall auch bei der Entmischung erhalten blieb, trat bei den zwei

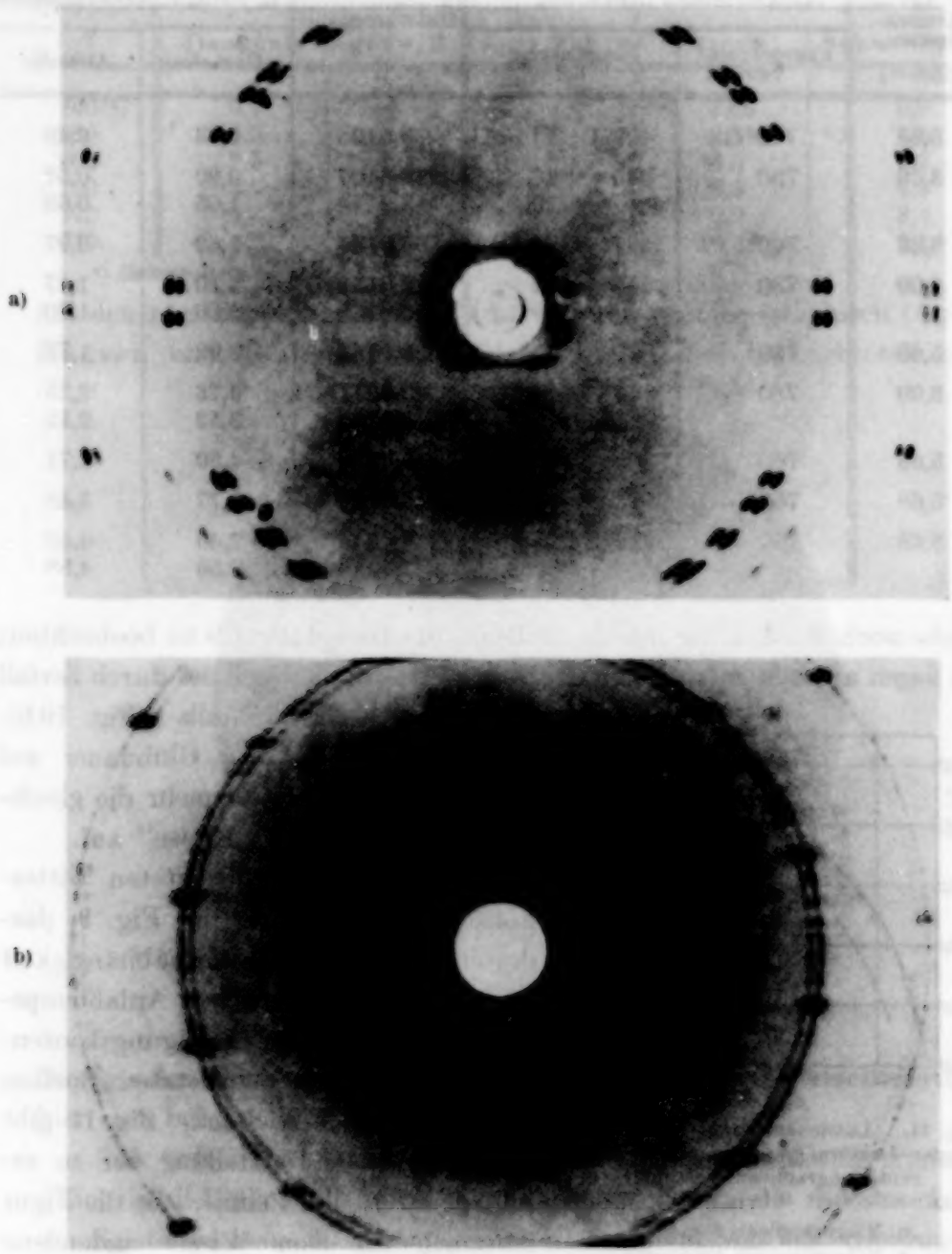


Fig. 10. Präzisionsdiagramme angelassener Silber-Kupfer-Mischkristalle.
a) 5,1 % Ag, 120 Std. bei 645° C angelassen,
b) 5,1 % Ag, 28 Std. bei 445° C angelassen.

niedrigsten Temperaturen der auch schon von Wiest (l. c.) beobachtete Kornzerfall auf. Allerdings sind bei der 28 Stunden bei 445° C angelassenen

Tabelle 5. Gitterkonstanten von Ag-Cu-Mischkristallen nach verschiedener Anlaßbehandlung.

Ag-Konzentration Atom-%	Thermische Behandlung		Gitterkonstante	Ag-Sättigungskonzentration	
	abgeschreckt von	angelassen bei	Å	Gew.-%	Atom-%
5,68	760° C	409° C; 74 Std.	3,6105	0,83	0,49
3,09	780	445 28 „	3,6107	0,90	0,53
		120 „	3,6114	1,05	0,63
5,68	760	497 24 „	3,6134	1,60	0,97
3,09	780	545 24 „	3,6153	2,10	1,27
		120 „	3,6149	2,00	1,20
5,68	760	615 25 „	3,6183	2,98	1,78
3,09	780	645 67 „	3,6211	3,73	2,25
		120 „	3,6203	3,52	2,12
5,68	760	685 25 „	3,6238	4,50	2,71
5,68	760	734 24 „	3,6284	5,77	3,48
5,68	760	752 20 „	3,6342	7,40	4,48
			3,6348	7,55	4,58

Probe noch deutlich die Interferenzflecke des Grundkristalls zu beobachten; sie liegen auf den entsprechenden Debye-Scherrer-Kreisen des durch Zerfall entstandenen Vielkristalls (Fig. 10b). Nach Erstreckung der Glühdauer auf 120 Stunden traten nur mehr die gleichmäßig geschwärzten „Kreise" auf.

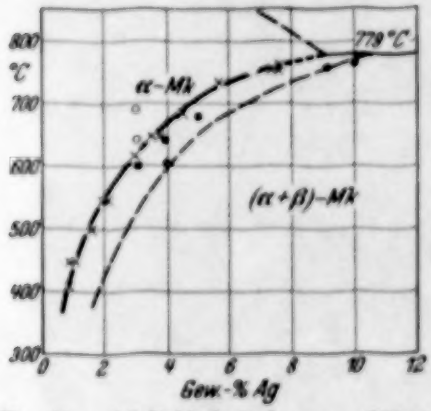


Fig. 11. Löslichkeitslinie von Silber-Kupfer-Legierungen; an Einkristallen röntgenographisch bestimmt.
Dünn strichliert Kurve nach Wiest.
o Mikroskopisch homogen.
• Mikroskopisch heterogen.

Die aus den beobachteten Gitterkonstanten und ihrer in Fig. 9 dargestellten Konzentrationsabhängigkeit ermittelten, den einzelnen Anlaßtemperaturen zugehörigen Sättigungskonzentrationen sind in den letzten Spalten der Tabelle 5 verzeichnet. Fig. 11 gibt eine graphische Darstellung der so erhaltenen Löslichkeitslinie. In die Figur ist auch die von Wiest gefundene Grenzkurve eingetragen. In Tabelle 6 ist schließlich ein zahlenmäßiger Vergleich der von verschiedenen Autoren angegebenen Sättigungskonzentrationen durchgeführt.

Man erkennt, daß zwischen den beiden an Einkristallen erhaltenen Ergebnissen erhebliche Unterschiede bestehen, daß jedoch unsere Befunde

Tabelle 6. Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Ag in Cu.

Temperatur	Silber-Sättigungskonzentration in Gew.-%			
	Vielkristallines Material		Einkristalle	
	Stockdale	Ageew, Hansen u. Sachs	Wiest	Schmid-Siebel
400° C	0,7	0,6	1,85	0,9
500	1.3	1,4	2,8	1,5
600	2,5	2,1	4,0	2,7
700	4,7	4,6	6,6	4,8
770	7,4	6,5	9,9	8,4
779	8,2	7,0*	10,4*	9,1*

*) Extrapoliert.

mit den metallographisch [Stockdale[1])] und röntgenographisch (Ageew, Hansen und Sachs) an vielkristallinem Material beobachteten in be-

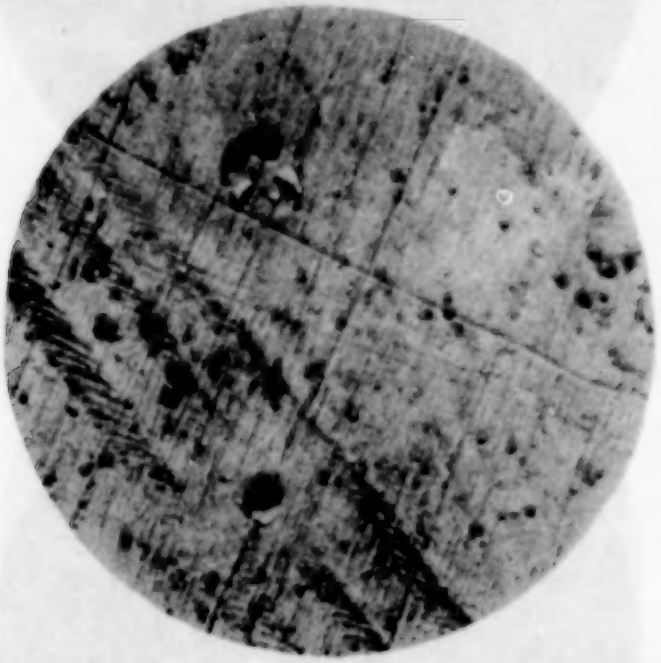


Fig. 12a.

friedigender Übereinstimmung stehen; nennenswerte Unterschiede treten hier erst bei den höchsten Temperaturen auf.

Zur weiteren Beurteilung der beiden röntgenographisch ermittelten „Einkristall-Löslichkeitslinien" wurden mikrographische Untersuchungen an Kristallproben, die bei geeigneten Temperaturen ins Gleichgewicht gesetzt waren, herangezogen. In dem schmalen Streifen des Zustandsfeldes *zwischen* den beiden Löslichkeitslinien ist nach Wiest homogener, nach unseren Untersuchungen inhomogener Zustand vorhanden. Die experimentelle Prüfung an zunächst homogenisierten (auf Homogenität mikroskopisch

[1]) D. Stockdale, Journ. Inst. of Metals **45**, 127, 1931.

kontrollierten) und nachträglich angelassenen Proben wies in dem fraglichen Gebiet in Übereinstimmung mit unserem röntgenographischen Befund

Fig. 12b.

Fig. 12c.

stets das Vorhandensein von Ausscheidungen nach (Fig. 12 und die diesbezüglichen Eintragungen in Fig. 11).

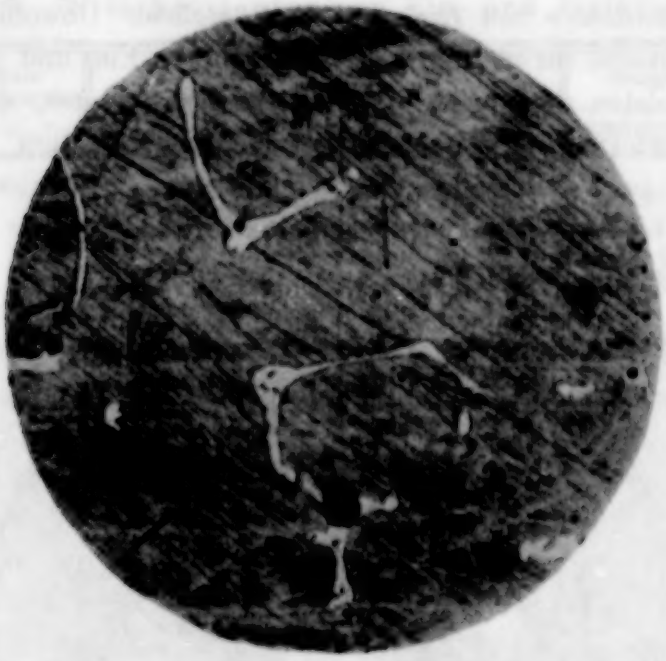


Fig. 12d.

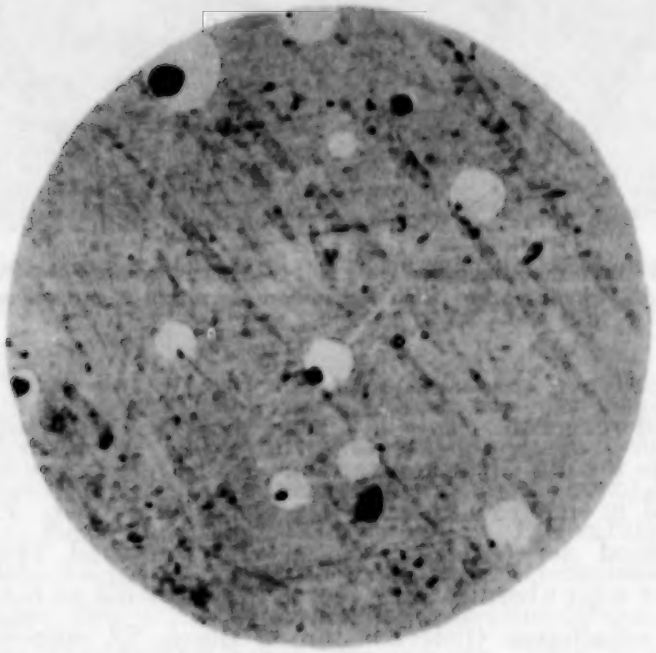


Fig. 12e.

Fig. 12. Schliffbilder angelassener Silber-Kupfer-Mischkristalle (mit konzentr. HCl geätzt).

a) 3,9 % Ag, 65 Std. bei 640° C angelassen, Vergr. = 450.
b) und c) 5,0 % Ag, 120 Std. bei 680° C angelassen, Vergr. = 450.
d) 9,1 % Ag, 48 Std. bei 760° C angelassen, Vergr. = 250.
e) 10 % Ag, 100 Std. bei 770° C angelassen, Vergr. = 250.

Silberreicher Mischkristall in allen Fällen sehr deutlich erkennbar.

4. Gitterkonstanten von Ein- und Vielkristallen. Obwohl alle unsere bisherigen Versuche für gleichartiges Verhalten von Ein- und Vielkristallen sprechen, erfolgten doch noch einige Kontrollen dadurch, daß Kristalle durch Kaltverformung (Schmieden) und Rekristallisation oder durch Entmischung in Vielkristalle umgewandelt und ihre Gitterkonstanten mit der des Einkristallzustandes verglichen wurden[1]). Der Korndurchmesser im vielkristallinen Zustand schwankte zwischen 10 und 100 μ.

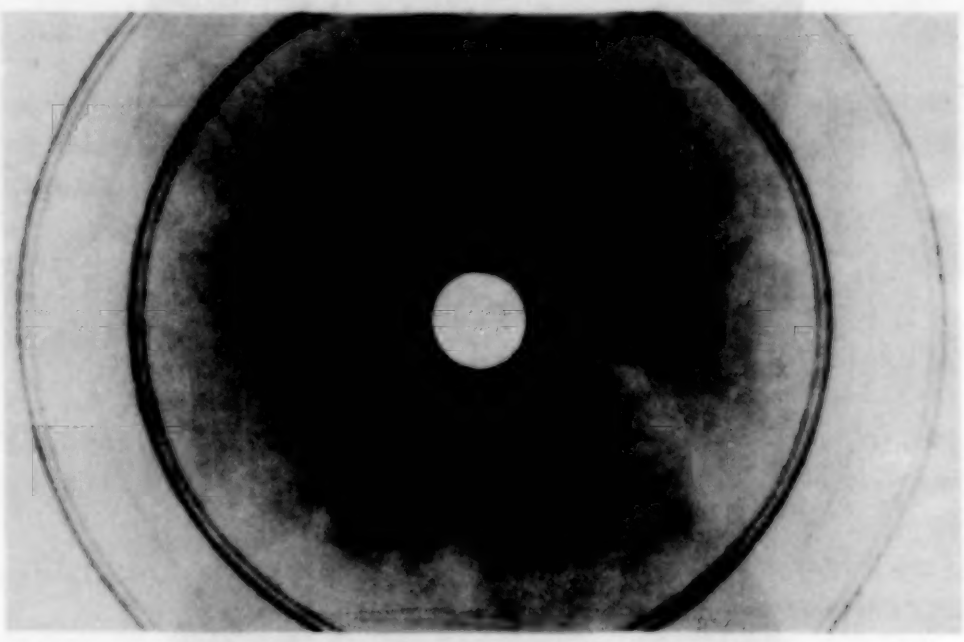


Fig. 13. Präzisionsdiagramm einer Silber-Kupfer-Legierung (5,3 % Ag). Probe durch Schmieden und Rekristallisation aus einem Einkristall erhalten.

Eines der erhaltenen Diagramme ist zur Bestätigung der Feinkörnigkeit in Fig. 13 wiedergegeben. Tabelle 7 zeigt eine Gegenüberstellung der erhaltenen Werte für die Gitterkonstanten. Sie betreffen zumeist homogenisiertes Material, in einem Fall bei 600° C angelassene Proben. Ein systematischer Unterschied der Gitterkonstanten von Ein- und Vielkristall tritt nicht auf. Dies zeigt überdies auch Fig. 9, in welche die an homogenisierten Vielkristallen erhaltenen Gitterkonstanten durch ▽ eingezeichnet sind. Die beobachteten Abweichungen sind durchaus mit der auf 0,2‰ zu schätzenden Genauigkeit unserer Gitterkonstantenbestimmungen verträglich.

---

[1]) Vor der Anlaß- bzw. Homogenisierungsglühung wurden die Proben zur Verbesserung der Oberfläche abgedreht.

Tabelle 7. Gitterkonstanten von Ein- und Vielkristallen.

Ag-Gehalt Gew.-%	Kaltverformung %	Thermische Behandlung	Gitterkonstante Å	
			Einkristall	Vielkristall
3,9	?	150 Std. gemeinsam bei 600° C angelassen	3,6196	3,6197
4,9	50	homogenisiert	3,6244*	3,6256
4,9	0	120 Std. bei 445° C angelassen und homogenisiert	3,6255	3,6263
5,0	55	homogenisiert	3,6254	3,6262
5,3	50	"	3,6269	3,6267
5,4	30	"	3,6278**	3,6271

* Dieser Wert dürfte merklich zu klein sein (vgl. Tabelle 4). ** Zwei bis drei Kristalle.

Fig. 14 zeigt schließlich nochmals die Gleichheit der Gittergröße an Hand zweier Diagramme, die mit homogenisierten Einkristallen erhalten wurden, welche zahlreiche kleine, regellos orientierte Körner eingeschlossen enthielten. Die Kristallinterferenzen liegen mit großer Schärfe auf den den Einsprenglingen zugehörigen Debye-Scherrer-Kreisen (vgl. auch Fig. 10b).

Unsere Versuche haben somit auch bei den Mischkristallegierungen Silber—Kupfer keinen Unterschied im Verhalten von ein- und vielkristallinem Material aufdecken können. Eine restlose Erklärung für diesen Widerspruch mit den Ergebnissen der Wiestschen Arbeit können wir nicht geben. Immerhin sei hierzu das Folgende bemerkt:

1. Wir glauben nicht, daß der verschiedene Reinheitsgrad der Ausgangsmaterialien die Ursache hierfür ist. Die Summe der Beimengungen in unserem Material liegt zwischen den Werten der beiden von Wiest verwendeten Kupfersorten.

2. Wir glauben nicht, daß der Widerspruch der Ergebnisse durch die Verschiedenheit der Gitterkonstantenbestimmungen bedingt ist. Das Extrapolationsverfahren (das wir vornehmlich benutzt haben) und die Heranziehung einer Bezugslinie einer aufgebrachten Eichsubstanz (das von Wiest benutzte Verfahren) führt zu denselben Gitterkonstanten. Außer Tabelle 4 zeigen dies auch Gitterkonstantenbestimmungen, die wir an zwei Kristallen durchgeführt haben, die uns von Herrn Wiest freundlich überlassen wurden. Mit den für diese Kristalle von Wiest angegebenen Gitterkonstanten von 3,6178 und 3,6214 Å sind unsere Bestimmungen 3,6175 und 3,6218 Å in völliger Übereinstimmung.

3. Einen wesentlichen Beitrag für die Erklärung der Diskrepanz erblicken wir in unserer Feststellung der Abweichung der Konzentration

der Kristalle von der Einwage und in den gelegentlich an Kristallen festgestellten Konzentrationsunterschieden (Seigerungen). Wir haben aus

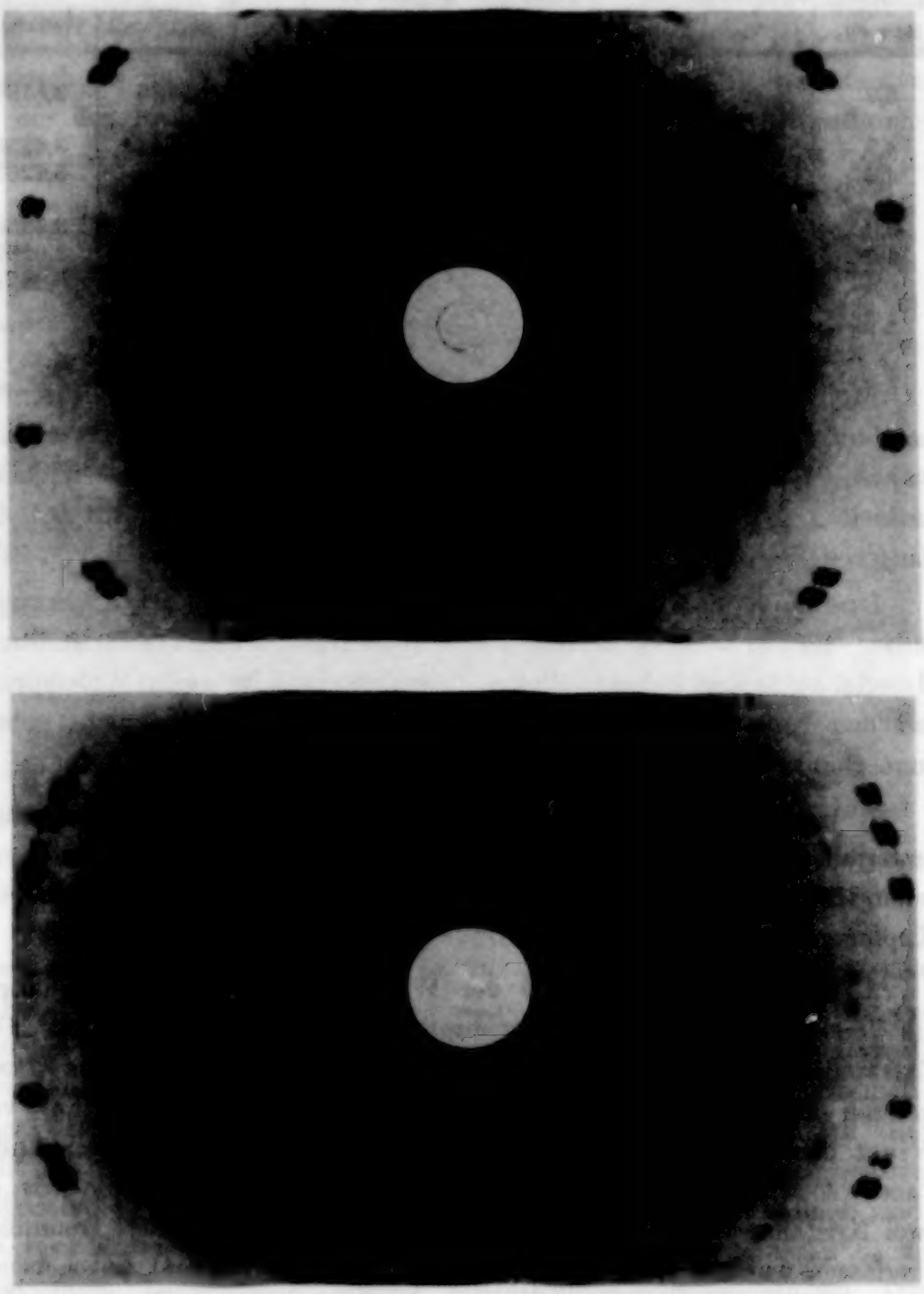


Fig. 14. Präzisionsdiagramme von homogenisierten Silber-Kupfer-Legierungen. Einkristalle mit zahlreichen kleinen Einsprenglingen.

diesem Grunde den Silbergehalt jeder einzelnen Kristallprobe bestimmt, während Wiest stets die Sollzusammensetzung der Kristalle heranzieht.

In der Annahme, daß hierin eine ernste Fehlerquelle liegt, werden wir durch die Analyse der eben erwähnten zwei Kristalle bestärkt. Sollzusammensetzungen von 4 bzw. 5 Gew.-% Silber stehen unsere Analysenergebnisse mit 2,7 und 4,0$_5$% Silber gegenüber. Mit Berücksichtigung dieser Konzentrationen fallen die erhaltenen Gitterkonstanten gut auf unsere Gitterkonstantenänderungslinie (Fig. 9).

Eine restlose Aufklärung aller Wiestschen Befunde kann jedoch auf Grund dieser Konzentrationsverschiedenheiten, die eine Ursache der Abweichung der Gitterkonstantenänderungslinie sein dürfte, nicht gegeben werden. Insbesondere bleibt die Beobachtung verschiedener Gitterkonstanten angelassener ein- und vielkristalliner Proben (Tabelle 5 der Wiestschen Arbeit) ungeklärt.

Zusammenfassung.

1. Die an Einkristallen der Mischkristallegierungen Aluminium—Magnesium, Zink—Magnesium und Silber—Kupfer ermittelten Gitterkonstantenänderungslinien stimmen mit der an vielkristallinem Material erhaltenen Konzentrationsabhängigkeit der Gitterkonstanten innerhalb der heute erreichten Genauigkeit überein.

2. Für Aluminium-Magnesium- und Silber-Kupferlegierungen wurde an Einkristallen röntgenographisch die Sättigungsgrenze des Mischkristallgebietes bestimmt. Sie fällt befriedigend mit den an Vielkristallen ermittelten Löslichkeitslinien (Schmid-Seliger für Al—Mg, Stockdale bzw. Ageew, Hansen und Sachs für Ag—Cu) zusammen.

3. Zu der Arbeit von Wiest, in der im System Silber—Kupfer Unterschiede im Verhalten von Ein- und Vielkristallen aufgezeigt wurden, ist zu bemerken: Die Benutzung der Einwage als Konzentration (Verzicht auf jedesmalige Silberbestimmung) scheint auf Grund unserer Arbeit und zweier Kontrollanalysen an Wiestschen Kristallen eine nicht unerhebliche Fehlerquelle zu sein. Mikroskopische Untersuchungen von Kristallproben nach geeigneter Anlaßbehandlung sprechen gegen die von Wiest ermittelte, bei höheren Konzentrationen verlaufende „Einkristall"-Löslichkeitslinie.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden großenteils in der Elektron-Versuchsanstalt der I. G. Farbenindustrie A.-G. Bitterfeld ausgeführt, der wir für freundliche Genehmigung zur Veröffentlichung zu bestem Dank verpflichtet sind. Die Herstellung der Silber-Kupferkristalle erfolgte im Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung.

Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle.

Von **Erich Mollwo** in Göttingen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juli 1933.)

Die Arbeit enthält quantitative Angaben über die Herstellung der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen durch Erhitzen der Kristalle in Metalldämpfen. Sie untersucht außerdem die wichtigsten optischen Eigenschaften der Farbzentren.

§ 1. Fragestellung. Vor einigen Jahren wußte man über die Lichtabsorption in den Kristallen der Alkalihalogenide nur wenig. Man kannte lediglich die Undurchlässigkeit der Kristalle im kurzwelligen Ultraviolett und eine starke Absorption im Gebiete der Rubensschen Reststrahlen. Hilsch und Pohl[1]) haben dann 1929 die Absorptionsspektra im Ultravioletten bis herab zu 160 mμ ausgemessen und dabei recht scharfe Einzelbanden gefunden. Sie bedienten sich dünner, durch Verdampfen im Hochvakuum hergestellter Kristallschichten. An ebensolchen Schichten haben dann Barnes und Czerny[2]) die Absorptionsspektra in den ultraroten Reststrahlgebieten ausmessen können. Hilsch und Pohl haben ferner, an Fragen der lichtelektrischen Leitung anknüpfend, die verschiedenen *Fremdfärbungen* der Alkalihalogenidkristalle untersucht, insbesondere die von ihnen „Fremdfärbung erster Art" genannte. Diese entsteht (oft überlagert von Nebenerscheinungen) bei mannigfachen Eingriffen, z. B. bei der Erhitzung der Kristalle in Metalldampf (additives Färbeverfahren) oder bei der Einwirkung von kurzwelligem Licht, von Korpuskularstrahlen usw. Die Dissertation von R. Ottmer[3]) hat 1928 das bis dahin Gefundene zusammengestellt.

Seither ist in der Kenntnis dieser Absorptionsspektra ein wesentlicher Fortschritt erzielt worden: Man darf bei diesen Spektren heute nicht mehr von einer *Fremd*färbung sprechen. Die Träger dieser Absorptionsspektra, die *Farbzentren* der Alkalihalogenidkristalle, sind durchaus für die Kristalle charakteristisch. Sie entstehen dadurch, daß Elektronen beliebiger Herkunft im Kristallgitter auf Plätze gebracht werden, die normalerweise nicht von Elektronen besetzt sind.

---

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **59**, 812, 1930.

[2]) R. Bowling Barnes u. M. Czerny, ZS. f. Phys. **75**, 723, 1932; **72**, 447, 1931.

[3]) R. Ottmer, ZS. f. Phys. **46**, 798, 1928.

Die vorliegende Arbeit bringt neue systematische Messungen über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle, und zwar mit folgenden zwei Fragestellungen:

1. Kann man bei jeder Temperatur beliebige Konzentrationen der Farbzentren herstellen? Oder ist ihre Konzentration eine Funktion der Temperatur?

2. Welchen Einfluß hat die Temperatur auf Lage und Gestalt der optischen Absorptionsbanden im Bereich von -253^0 bis dicht an den Schmelzpunkt des Kristalls?

§ 2. Meßanordnung. Bei den experimentellen Untersuchungen dieser Mitteilung handelt es sich durchweg um Absorptionsmessungen. Für sie wurde ein Doppelmonochromator in Verbindung mit lichtelektrischen K- und Cs-Zellen benutzt. Als Lichtquelle dienten Wolframlampen mit Wendeln oder Bändern. Bei hohen Temperaturen ändert sich die Konzentration der Farbzentren oft rasch. Infolgedessen brauchte man eine große Meßgeschwindigkeit. Sie wurde durch eine Stromschaltung der Photozellen (Xylol-Alkohol-Widerstand von etwa 10^{10} Ohm) und photographische Registrierung der Elektrometerausschläge erreicht. Der Träger des Registrierpapiers und die Wellenlängentrommel des Monochromators wurden mechanisch miteinander gekuppelt und durch einen Elektromotor mit Schneckenrad angetrieben. Die Einstelldauer des Elektrometerfadens betrug 0,1 bis 0,2 sec; eine Messung im Spektralbereich von 400 bis 1000 mμ dauerte etwa 20 sec. Die verfärbten Kristalle wurden zur Ausschaltung der Reflexionsverluste stets mit farblosen verglichen. Bei tiefen Temperaturen benutzte ich dazu ein zweites Kristallstück, bei hohen Temperaturen hingegen den gleichen Kristall, nachdem die Farbzentren durch hohe Erhitzung beseitigt worden waren. Die Kristalle befanden sich bei den Messungen entweder am Boden eines Kühlgefäßes ähnlich dem von Fesefeldt[1]) beschriebenen, oder in einem kleinen, beiderseits offenen Röhrenofen. Für letzteren wurde nach mehreren Versuchen die Rohrlänge gleich dem 4,5fachen des Durchmessers gewählt. Bei kürzeren Rohren waren die höheren Temperaturen nicht in hinreichend gleichmäßiger Verteilung zu erhalten. Zur Temperaturmessung wurden Kupfer- und Eisen-

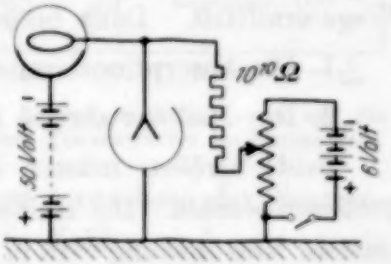


Fig. 1. Kompensationsschaltung der Photozelle. Die Empfindlichkeit des Einfadenelektrometers betrug etwa 25 Skalenteile pro Volt.

[1]) H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.

Konstantan-Thermoelemente benutzt. Sie befanden sich in dem massiven Kristallhalter aus Nickel oder direkt in bzw. zwischen den Kristallen. Die Temperaturstrahlung des Ofens und der Kristalle störte Messungen mit K-Zellen nicht. Bei Anwendung von Cs-Zellen hingegen verursachte sie meist vielfach größere Elektrometerausschläge als das Meßlicht. Diese Störung wurde durch eine Kompensationsschaltung beseitigt (siehe Fig. 1).

§ 3. Die Konzentration der Farbzentren in Abhängigkeit von der Temperatur. Wir beginnen mit einem beschreibenden Überblick und bringen dabei neben bekannten Tatsachen neue Ergebnisse dieser Arbeit.

Ein in Metalldampf verfärbter und langsam abgekühlter Kristall enthält zunächst erhebliche Mengen Alkalimetall in Form kolloidaler ultramikroskopisch sichtbarer Teilchen. Beim Erhitzen ändert sich anfänglich nichts. Von einer gewissen Temperaturgrenze aufwärts jedoch zerfällt ein Teil der Kolloide, und dadurch entstehen die atomar verteilten amikroskopischen Farbzentren, der eigentliche Gegenstand unserer Untersuchung. Bei jeder Temperatur stellt sich eine bestimmte Konzentration der Farbzentren ein, unabhängig von der Menge der noch vorhandenen Kolloide. Bei hinreichend hohen Temperaturen kann man so Farbzentren ohne einen Restbestand an Kolloiden erhalten und durch plötzliche Abkühlung auf Zimmertemperatur herunter retten.

Bei der quantitativen Ausführung dieser Beobachtungen handelt es sich um die Messung der Zahl bzw. Konzentration der Farbzentren bei verschiedenen Temperaturen. Die Zahl der Farbzentren wird auf optischem Wege ermittelt. Dazu braucht man zwei Größen.

1. Die Absorptionskonstante K_{max} im Maximum der Absorptionsbande.
2. Die Halbwertsbreite H der Absorptionsbande.

Beide Größen müssen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur gemessen werden. Die Halbwertsbreite H ist unabhängig von der Konzentration. Ihre Messung wird in § 6 behandelt. Das Maximum der Absorptionsbande verschiebt sich mit steigender Temperatur in Richtung längerer Wellen (siehe § 5). Trotzdem kann man die Absorptionskonstante K_{max} ermitteln, ohne die Wellenlänge des Meßlichtes zu verändern. Das beruht auf der in Fig. 4 erläuterten Tatsache. Bei jeder Absorptionsbande atomarer Farbzentren ist für eine gewisse Wellenlänge λ_v die Absorptionskonstante K_v bei jeder Temperatur gleich der Hälfte der Absorptionskonstante K_{max} im Bandenmaximum. Bei Benutzung dieser ausgezeichneten Wellenlänge λ_v als Meßlicht braucht man nur die Temperatur zu variieren und die zugehörige Absorptionskonstante K_v zu messen.

Die Wellenlänge λ_v liegt auf der kurzwelligen Seite der Absorptionsbande. In diesem Spektralgebiet hat man weniger Störungen durch die Absorptionsbanden eventuell anwesender Kolloide zu befürchten.

Aus den gemessenen Werten der Absorptionskonstante K_{max} und den in § 6 gemessenen Halbwertsbreiten H berechnet man dann die Zahl N der Farbzentren im Kubikzentimeter nach der Gleichung[1])

$$N = A \cdot K_{max} \cdot H \qquad (1)$$

(K in cm^{-1}, H in e-Volt).

Dabei hat die Konstante A für die untersuchten Kristalle folgende Werte[2]):

	NaCl	KCl	KBr	KJ
Konstante A in Gleichung (1)	$1{,}04 \cdot 10^{16}$	$1{,}1 \cdot 10^{16}$	$1{,}04 \cdot 10^{16}$	$0{,}95 \cdot 10^{16}$

Die Ergebnisse der Konzentrationsmessungen sind in Fig. 2 zusammengestellt. Diese Figur enthält außer den Meßpunkten für die Zentrenzahlen zwei schwach gekrümmte, mit „Dampf" bezeichnete Kurven. Diese geben die Zahl der Atome im Kubikzentimeter Na- bzw. K-Dampf als Funktion der Temperatur an. Die Kurven sind nach experimentell gewonnenen Zahlen verschiedener Beobachter gezeichnet worden. Sie sollen trotz der ungebräuchlichen Einheit Atomzahl/cm³ kurz „Dampfdichtekurven" genannt werden.

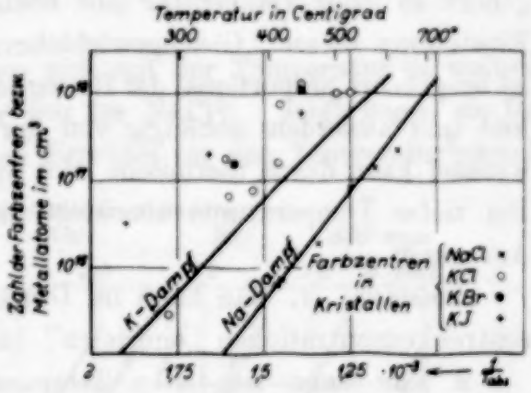


Fig. 2. Einfluß der Temperatur auf die erzielbare Konzentration der Farbzentren.

Beim NaCl findet man ein logarithmisches Anwachsen der Zentrenkonzentration mit steigender Temperatur. Die Zahlen sind unabhängig vom Kristallmaterial und gelten sowohl für natürliches Steinsalz wie für Schmelzflußkristalle. Die Meßpunkte liegen durchweg in unmittelbarer Nähe der „Dampfdichtekurve". Leider konnten keine weiteren Na-Salze untersucht werden. In NaBr ist die Beweglichkeit der Farbzentren zu groß und daher ihre Haltbarkeit zu gering (siehe § 4).

Bei den K-Salzen hingegen gelangen die Messungen für KCl, KBr und KJ. Die „Dampfdichtekurve" liegt mit einer Ausnahme tiefer als alle

[1]) A. Smakula, ZS. f. Phys. **59**, 603, 1930.
[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 721, 1931.

Meßpunkte für die Farbzentren. Die Dampfdichte stellt also bei den K-Salzen nur eine untere Grenze für die Konzentration der Farbzentren dar. Nahe an dieser Kurve liegen nur die Beobachtungspunkte von natürlichem Sylvin. Bei allen KCl-Schmelzflußkristallen findet man die Konzentration der Farbzentren höher als die Dampfdichte, und zwar im allgemeinen bis zu einer Zehnerpotenz. Ich habe versucht, diese Überschreitungen absichtlich zu vergrößern. Das gelang mir mit solchen Kristallen, die wenig sorgfältig, d. h. zu rasch oder mit wenig gereinigtem Ausgangsmaterial hergestellt waren. Bei ihnen habe ich Überschreitungen der Dampfdichtekurve bis zu drei Zehnerpotenzen gefunden. Diese vereinzelten Messungen fehlen in Fig. 2. Sie bestätigen die vielfach gemachte Erfahrung, daß Gitterfehler aller Art genau so wirken wie hohe Temperatur.

Dieser hier für KCl beschriebene Befund gilt in entsprechender Weise auch für KBr und KJ. Auch bei ihnen kann die Kurve der Dampfdichte nur als untere Grenze der Zentrendichte gelten.

§ 4. Die Beweglichkeit der Farbzentren. Nach den Ergebnissen des § 3 gehört zu jeder Temperatur eine bestimmte Zentrenkonzentration. Die Einstellung dieser „Gleichgewichtskonzentration" erfordert Zeit. Diese ist umgekehrt proportional der Beweglichkeit oder Platzwechselgeschwindigkeit und außerdem abhängig von der Zentrenkonzentration. Der Platzwechsel kann durch thermische oder optische Anregung eingeleitet werden. Bei tiefen Temperaturen überwiegt die *optische*, bei hohen die *thermische* Anregung.

Beispiele. 1. Man kann im Dunkeln durch Abschrecken hohe Farbzentrenkonzentrationen „einfrieren" (siehe oben § 3).

2. Man kann bei tiefen Temperaturen, insbesondere in schlechten Kristallen, die Farbzentren in wenigen Sekunden durch Lichteinstrahlung zu Kolloiden zusammenflocken lassen[1]).

3. Im Bereiche der höheren Temperaturen stellt sich die „Gleichgewichtskonzentration" der Zentren auch im Dunkeln schon in wenigen Sekunden ein. Dazu braucht man bei

	nat. NaCl	KCl	KBr	KJ
eine Temperatur von etwa . . .	270°	185°	145°	120°

Diese Zahlen haben die praktische Bedeutung von „Beweglichkeitsgrenzen". Sie werden wie alle Diffusionsvorgänge von individuellen Kristalleigen-

[1]) M. Savostianowa, ZS. f. Phys. **64**, 262, 1930; E. Mollwo, Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl. 1931; S 236, E. Rexer, Phys. ZS. **33**, 202, 1932.

schaften mitbedingt, doch geben die genannten Zahlen recht brauchbare Anhaltswerte. Sie lassen sich sinngemäß auch auf andere, z. B. photochemisch hergestellte Farbzentren übertragen.

Die Bedingungen für Herstellung und Haltbarkeit der Zentren sind somit geklärt. Nunmehr kann die Untersuchung der optischen Eigenschaften folgen.

§ 5. Die Lage der optischen Absorptionsbanden bei verschiedenen Temperaturen. In Tabelle 1 sind die Absorptionsbanden der Farbzentren zusammengestellt. Die eingetragenen Zahlen geben für die verschiedenen Substanzen die Lage des Bandenmaximums bei Zimmertemperatur. Die mit einem Stern versehenen Werte sind aus Messungen bei anderen Temperaturen extrapoliert.

Das Produkt der Frequenz ν_{max} des Bandenmaximums mit dem Quadrat der Gitterkonstante d ist mit guter Näherung konstant[1]). Es gilt

$$\nu_{max} \cdot d^2 = \text{const} = 5{,}02 \cdot 10^{-5}\ \text{sec}^{-1} \cdot \text{m}^2. \qquad (2)$$

Doch findet man einen geringen Gang dieses Produktes von den Jodiden zu den Fluoriden.

Die Bandenmaxima verschieben sich mit der Temperatur in weitem Bereich. Messungen gab es bisher nur für NaCl[2]). Jetzt liegen sie für acht Salze vor. Die Fig. 3 gibt das Ergebnis für den Temperaturbereich

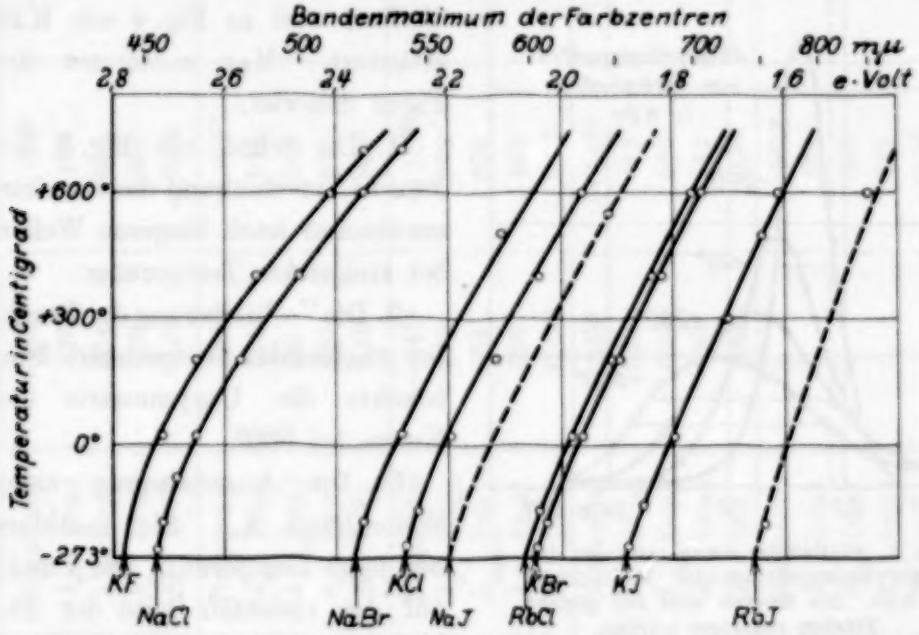


Fig. 3. Einfluß der Temperatur auf die Lage des Bandenmaximums der Farbzentren.

[1]) E. Mollwo, Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl. 1931, S. 97, 236.
[2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930.

von — 253° bis dicht an den Schmelzpunkt der Kristalle. Man beachte die stärkere Krümmung der Kurven bei den kurzwellig und die prozentual größere Gesamtverschiebung bei den langwellig liegenden Banden.

Tabelle 1. Bandenmaxima der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen bei 20° C.

	F	Cl	Br	J
Li	*4,95* 250	*3,20* 385		
Na	*3,63* 340	*2,65* 465	*2,29* 540	*2,10** 588
K	*2,71* 455	*2,19* 563	*1,96* 630	*1,80* 685
Rb		*1,98* 624	*1,71* 720	*1,59** 775

Obere Zahlen (kursiv): Energie in e-Volt; untere Zahlen: λ_{max} in mμ.

§ 6. Die Gestalt der Absorptionsbanden bei verschiedenen Temperaturen. In § 5 war nur von der Lage der Bandenmaxima die Rede. Mit der Temperatur ändert sich jedoch auch die Gestalt der Absorptionsbanden in erheblichem Maße. Der typische Verlauf wird in Fig. 4 am KBr erläutert. Man entnimmt der Figur dreierlei:

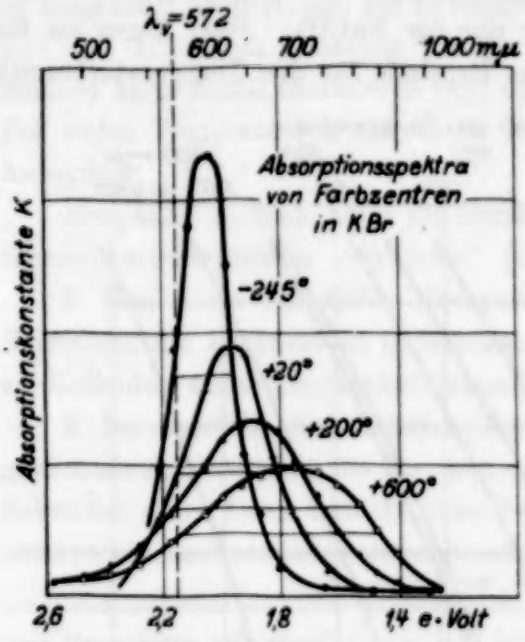


Fig. 4. Einfluß der Temperatur auf das Absorptionsspektrum der Farbzentren in KBr. Die Kurven sind auf gleiche Flächen reduziert worden.

1. Die schon aus Fig. 3 bekannte Verschiebung des Bandenmaximums nach längeren Wellen bei steigender Temperatur.

2. Die Verbreiterung der Bande bei wachsender Temperatur. Man beachte die Unsymmetrie der Kurve bei 600°.

3. Die Auszeichnung einer Wellenlänge λ_p. Sie markiert bei jeder Temperatur den Punkt auf der violetten Seite der Absorptionsbande, bei dem die Absorptionskonstante auf die Hälfte ihres Maximalwertes gesunken ist. Für die übrigen untersuchten Salze sind die Messungen in Tabelle 2

Tabelle 2.

NaCl	Temperatur	-253^0	-186^0	-79^0	$+20^0$	$+600^0$	$+700^0$	Mittel 427
	λ_v (mμ)	426	426	425	424	431	433	
	λ_{max} (mμ)	454	455	459	466	525	540	
	λ_r (mμ)	482	483	494	506	620	657	
	H (eV)	0,34	0,34	0,41	0,47	0,87	0,96	
KCl	Temperatur	-245^0	-186^0	$+20^0$	$+200^0$	$+400^0$	$+600^0$	Mittel 517
	λ_v (mμ)	515	515	517	516	520	522	
	λ_{max} (mμ)	540	548	563	584	605	630	
	λ_r (mμ)	560	571	608	642	685	740	
	H (eV)	0,19	0,23	0,35	0,465	0,57	0,69	
KBr	Temperatur	-245^0	-186^0	$+20^0$	$+200^0$	$+400^0$	$+600^0$	Mittel 572
	λ_v (mμ)	570	573	570	573	572	576	
	λ_{max} (mμ)	602	609	630	652	680	705	
	λ_r (mμ)	628	639	680	742	795	838	
	H (eV)	0,195	0,22	0,345	0,49	0,61	0,67	
KJ	Temperatur	-245^0	-145^0	$+20^0$	$+300^0$	$+500^0$	$+600^0$	Mittel 621
	λ_v (mμ)	620	618	618	622	622	625	
	λ_{max} (mμ)	658	665	685	730	750	765	
	λ_r (mμ)	690	711	747	835	887	918	
	H (eV)	0,195	0,26	0,345	0,505	0,59	0,63	
RbCl	Temperatur		-160^0	20^0	200^0	400^0	600^0	Mittel 578
	λ_v (mμ)		575	575	578	581	581	
	λ_{max} (mμ)		605	624	647	672	698	
	λ_r (mμ)		641	675	715	757	840	
	H (eV)		0,22	0,31	0,415	0,49	0,65	

λ_v = Wellenlänge, bei der die Absorptionskonstante auf der violetten Seite der Bande auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken ist. λ_r = Wellenlänge, bei der die Absorptionskonstante auf der roten Seite der Bande auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken ist. H = Halbwertsbreite der Absorptionsbande. λ_{max} = Wellenlänge des Bandenmaximums.

zusammengestellt. Die Konstanz der Wellenlänge λ_e bei verschiedenen Temperaturen ist für die einzelnen Salze innerhalb von etwa 1% erfüllt.

§ 7. Der Einfluß des Wärmeinhaltes des Kristallgitters auf den Absorptionsvorgang. In der klassischen Dispersionstheorie wird die Gestalt der Absorptionskurve durch die nur formal eingeführte Dämpfung des Oszillators bestimmt. Man berechnet die Gestalt der Absorptionskurve nach der Gleichung

$$K = \frac{C}{\left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^2 + \left(\frac{\nu_0}{\nu}\right)^2 + \left(\frac{\nu'}{\nu_0}\right)^2 - 2}. \qquad (3)$$

Dabei bedeutet K die Absorptionskonstante[1]), C eine von der Frequenz unabhängige Konstante, ν_0 die Eigenfrequenz des Oszillators, ν' eine dem Dämpfungsfaktor proportionale Größe. ν' ist praktisch gleich der Halbwertsbreite H der Resonanzkurve. So erhält man die Absorptionskonstante K als Funktion der Frequenz ν. Die berechneten Absorptionskurven fallen in Richtung kleinerer Frequenzen steiler ab als in Richtung der größeren. Die Kurven sind unsymmetrisch.

Sämtliche von mir gemessenen Absorptionskurven stimmen weitgehend mit den so berechneten Kurven überein. Das zeige ich in Fig. 5 für Messungen bei Zimmertemperatur und $+600^0$. In beiden Fällen sind die an verschiedenen Salzen gemessenen Kurven durch Division mit der Eigenfrequenz $\nu_{max} = \nu_0$ auf den gleichen Abszissenmaßstab reduziert worden. Die Halbwertsbreite der Absorptionskurven ist in dem so reduzierten Maßstab bei gleicher Temperatur für alle Salze die gleiche. Der Quotient $\frac{\nu_0}{H} = \frac{\text{Eigenfrequenz}}{\text{Halbwertsbreite}}$ ist bei fester Temperatur für alle

---

[1]) Die Absorptionskonstante K wird definiert durch die Gleichung

$$J = J_0 e^{-Kd},$$

wo J = durchfallende, J_0 = auffallende Lichtintensität, d = Kristalldicke. Demnach ist

$$K = \frac{4\pi n \varkappa}{\lambda},$$

wo n = Brechungsindex, $\varkappa$ = Absorptionsindex, λ = Wellenlänge. Trägt man K als Funktion der Frequenz auf, so ist für einen optischen Resonator die Frequenz der Maximalabsorption ν_{max} gleich seiner Eigenfrequenz.

$$\nu_{max} = \nu_0.$$

Diese Beziehung gilt unabhängig von der Dämpfung. Bei Auftragung des „Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$" verschiebt sich hingegen bei wachsender Dämpfung die Frequenz maximaler Absorption ν_{max} gegen die Eigenfrequenz ν_0 zu kleineren Frequenzen.

Salze angenähert derselbe (siehe Tabelle 3). Anschaulich bedeutet dieser Quotient die Zahl der Schwingungen, während derer die Amplitude des Oszillators nach einer Stoßerregung auf den e-ten Teil heruntersinkt.

Diese Tatsache erlaubt eine Aussage über die Natur der Dämpfung: Der Energieverlust ist für jede volle Periode des Farbzentrenoszillators unabhängig von der Frequenz bei allen Salzen der gleiche. Am einfachsten wird man einen derartigen Energieverlust durch eine starke Ankoppelung des Farbzentrenoszillators an das übrige Gitter erklären.

Für diese Auffassung spricht die Abhängigkeit der Dämpfung oder der Halbwertsbreite vom thermischen Energieinhalt $\int_0^T c_p \, dt$ des Gitters. Diese Abhängigkeit wird für zwei Salze in Fig. 6 dargestellt. Für die übrigen Salze sind die Werte von c_p bei hohen und tiefen Temperaturen nicht bekannt.

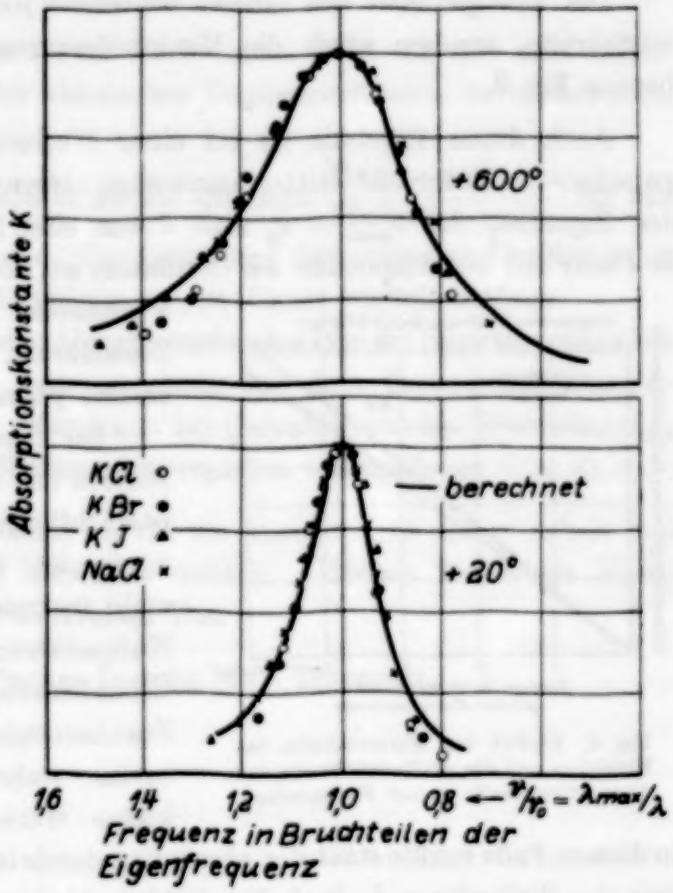


Fig. 5. Vergleich der gemessenen Absorptionskurven (Meßpunkte) mit den aus der Dispersionstheorie Gleichung (3) berechneten (ausgezogen).

Tabelle 3.

Kristall	Frequenz des Bandenmaximums ν_{max} / Halbwertsbreite H	
	bei + 600°	bei + 20°
LiF		6,04
LiCl		5,20
NaF		5,86
NaCl	2,70	5,65
NaBr		4,40
KF		6,60
KCl	2,84	6,25
KBr	2,62	5,70
KJ	2,56	5,25
RbCl	2,72	6,40
RbBr		6,10
Mittel	2,7	5,8

Der Energieinhalt des Gitters bestimmt jedoch nicht nur die Halbwertsbreite, sondern auch die Maximalfrequenz $\nu_{max} = \nu_0$. Das zeigt bereits Fig. 3.

Auch dieses Ergebnis ist bei einer Wechselwirkung bzw. Kopplung zwischen Oszillator und Gitter keineswegs überraschend. Die Veränderung der Eigenfrequenz $\nu_{max} = \nu_0$ muß durch eine Zusatzkraft erfolgen, die *in Phase* mit der Amplitude des Oszillators ist, die Vergrößerung der Halbwertsbreite hingegen durch eine Zusatzkraft, die um 90^0 gegen die erstere *phasenverschoben* ist.

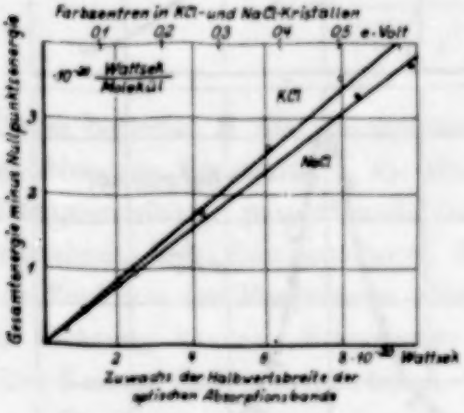


Fig. 6. Einfluß des Wärmeinhalts des Kristalles auf die Halbwertsbreite der Absorptionsbande seiner Farbzentren.

Die Absorptionsbande der Farbzentren hat auch bei -253^0 noch eine beträchtliche Halbwertsbreite. Sie dürfte im wesentlichen von einem nicht thermischen Energieinhalt (z. B. Nullpunktsenergie und Energie von Gitterfehlern) herrühren. Ohne diese Zusatzenergie wird die Halbwertsbreite wahrscheinlich auf beliebig kleine Werte zusammenschrumpfen. In diesem Falle müßte statt der Absorptions*bande* im Grenzfall eine Spektral*linie* der Wellenlänge λ_v (vgl. Fig. 4) übrig bleiben. Man kann die Wellenlänge λ_v dem Übergang zwischen zwei ganz ungestörten Energiestufen im Kristall zuschreiben. Eine weitgehende Realisierung dieses Grenzfalles durch Züchtung besonders reiner und fehlerfreier Kristalle scheint nach sonstigen Erfahrungen des Instituts keineswegs aussichtslos zu sein.

Zusammenfassung. 1. Teil, § 3 und 4.

1. Zu jeder Temperatur gehört eine bestimmte Konzentration der Farbzentren (Elektronen in irgend einer Gitterbindung).

2. Für diese Konzentration bildet die zur gleichen Temperatur gehörige Dampfdichte des Kationenmetalls die untere Schranke. Überschreitungen dieser Grenze werden durch Gitterfehler aller Art begünstigt.

3. Die Einstellung des zu jeder Temperatur gehörigen Gleichgewichtswertes erfordert eine bestimmte Einstellungszeit. Sie kann bei tiefen Temperaturen (geringe thermische Beweglichkeit) durch Lichtabsorption in der Farbzentrenbande wesentlich abgekürzt werden.

2. Teil, § 5 bis 7.

4. Die Absorptionsbande der Farbzentren zeigt für alle acht untersuchten Salze den nach der klassischen Dispersionstheorie zu erwartenden Verlauf, vgl. Fig. 5.

5. Bei gleicher Temperatur ist der Quotient $\frac{\text{Maximalfrequenz}}{\text{Halbwertsbreite}}$ für alle Salze angenähert der gleiche. Die Dämpfung des optischen Oszillators ist wahrscheinlich auf eine Kopplung an das Gitter zurückzuführen.

6. Sowohl die Breite der Absorptionsbanden wie die Lage ihrer Maxima steht in offensichtlichem Zusammenhang mit dem thermischen Energieinhalt des Kristallgitters. Man kann im Grenzfall auf die Wellenlänge λ_∞ eines völlig ungestörten Elektronenüberganges extrapolieren (Fig. 4).

Herrn Prof. Pohl möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre dauernde Förderung herzlichst danken. Ebenso danke ich Herrn Dr. Hilsch für manchen wertvollen Rat.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

Die Größenbestimmung von Ultramikronen mit dem Interferenzmikroskop.

Von **Artur Klimmeck** in Friedrichsheide.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Juli 1933.)

Einleitung. Man unterscheidet zwei Arten der optischen Abbildung: die ähnliche und die unähnliche. Solange es sich um ähnliche Abbildungen handelt, sind die Zusammenhänge zwischen Bild und Objekt hinreichend bekannt. Anders liegen die Verhältnisse bei der unähnlichen Abbildung. Diese Abbildung wurde naturgemäß nur dort versucht anzuwenden, wo die ähnliche versagte.

Zuerst hat H. Fizeau[1]) in einer kurzen Bemerkung auf die Möglichkeit hingewiesen, aus gewissen Eigentümlichkeiten der unähnlichen Abbildung auf Eigenschaften des Objektes zu schließen. Er rät, vor das Objektiv des abbildenden Systems, in gewisser Entfernung voneinander, zwei Spalte zu setzen. Aus den so entstehenden Interferenzen müsse sich ein Schluß auf die Größe des Winkels, den die beiden Komponenten eines Doppelsternes miteinander bilden, ergeben. A. A. Michelson[2]) ist es gelungen, interferometrisch Sterndurchmesser zu bestimmen. Michelsons Methode besteht darin, die äußeren Spalte so lange zu verschieben, bis vollkommene Verwaschung der Interferenzstreifen eintritt. S. I. Pokrowski[3]) gibt eine Anordnung, bei der die einfallenden Lichtstrahlen zuerst rechtwinklig zueinander polarisiert werden. Die Spaltdistanz wird festgehalten und die Sichtbarkeit ausgewertet. Damit ergibt sich eine der Michelsonschen Anordnung überlegene Auflösungskraft. Für Sternmessungen ist diese Anordnung aber nicht möglich.

Nachdem die interferometrische Methode sich beim Fernrohr erfolgreich gezeigt hatte, lag es nahe, dieselbe Anordnung auf das Mikroskop

---

[1]) H. Fizeau, C. R. **66**, 1868; Rapp. s. le pr. Bordin S. 934.

[2]) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) **30**, 1, 1890; Amer. Journ. of Science (3) **39**, 115, 1890; Phil. Mag. (5) **31**, 256, 1891; Proc. Nat. Acad. Amer. **5**, 577, 1891; Astrophys. Journ. **51**, 257, 1920; Mt. Wilson Contr. Nr. 184.

[3]) S. I. Pokrowski, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, Phys. Teil, S. 280, 1910; Astronom. Nachr. **192**, 22, 1912; Astrophys. Journ. **36**, 156, 1912; Astronom. Nachr. **199**, Nr. 4775, 1914; Astrophys. Journ. **41**, 147, 1915.

zu übertragen. H. Siedentopf[1]) und R. Gans[2]) untersuchen die Verhältnisse beim Mikroskop theoretisch. Siedentopf weist auf die Möglichkeit hin, genauere Anhaltspunkte dadurch zu erlangen, daß die Interferenzen zweimal, bei verschiedenen Spaltabständen, zum Verschwinden gebracht werden. Darauf soll später noch eingegangen werden. Gans schlägt vor, die Apertur des Beobachtungsobjektivs zu verändern bis ein Umschlagen der Intensität des ersten Beugungsringes eintritt. Aus den zugehörigen Daten läßt sich dann die Größe des Objektes bestimmen.

Die erste praktische Anwendung des Michelsonschen Sterninterferometers auf das Mikroskop geben U. Gerhardt[3]) und O. v. Baeyer[4]). Während zuerst ein Doppelspalt zwischen Objekt und Objektiv verwandt wird, wird der Spalt später in das Innere des Mikroskops hineinverlegt. O. v. Baeyer zeigt mit Hilfe der Abbeschen Sinusbedingung für aplanatische Abbildung, daß die Wirkung des Spaltes dieselbe bleibt. Außerdem wird jetzt die Spaltdistanz variiert, während zuerst der Abstand Spaltebene —Objektebene verändert wurde. Dadurch gestaltet sich die Messung einfacher und zuverlässiger. Arbeitet man ohne Azimutblende, so tritt ein gewisser Formfaktor auf, der abhängig ist von der Form des Objektes und der Intensitätsverteilung auf dem Objekt, worauf schon fast alle früher genannten Autoren aufmerksam gemacht haben. Es gelingt nun hier, diesen Faktor experimentell zu bestimmen, solange das Teilchen nicht unter der Auflösungskraft des benutzten Objektivs liegt. Die durchgeführten Messungen zeitigten ein sehr gutes Ergebnis (maximaler Fehler 7 %). Es wurden Teilchen bis zu 200 mμ Durchmesser gemessen. Begrenzt wird das Verfahren durch die numerische Apertur des Objektivs. Außerdem wird bemerkt, daß der Verwaschungseffekt von der Kohärenz oder Inkohärenz des von den Teilchen abgebeugten Lichtes unabhängig sei. Hierauf soll später noch eingegangen werden. Weniger unsicher wird die Frage nach der Kohärenz bei den Versuchen von K. Kühne[5]). Als Objekt werden hier selbstleuchtende Spalte von 1 bis 2,5 mm Breite verwandt. Das Licht ist hier bestimmt inkohärent.

---

[1]) H. Siedentopf, Verh. d. Ges. D. Naturf. u. Ärzte Innsbruck 21. bis 27. September 1924; Erg.-Bd. d. Kolloid-ZS. **36**, 1, 1925.

[2]) R. Gans, Verh. d. Phys. Ges. Göttingen **8**, 2, 1925; Ann. d. Phys. **78**, 1, 1925.

[3]) U. Gerhardt, Dissertation Berlin 1925; ZS. f. Phys. **35**, 697, 1926; Naturwissensch. **13**, 533, 1925; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **6**, 39, 1925; ZS. f. Phys. **44**, 397, 1927.

[4]) O. v. Baeyer u. U. Gerhardt, ZS. f. Phys. **35**, 718, 1926; Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem. **20** (1), 1928.

[5]) K. Kühne, Ann. d. Phys. (5) **4**, 215, 1930.

Weil das der Fall ist, kann Kühne die Spalte fest lassen und die Sichtbarkeit auswerten. Zur Beobachtung wird ein Fernrohr verwandt.

Theoretische Ableitungen. Wie schon Siedentopf bemerkte, ist das Doppelspaltinterferometer besonders geeignet, die Frage der Kohärenz bezüglich der Inkohärenz des von Ultramikronen abgebeugten Lichtes zu entscheiden. Da diese Frage ausschlaggebend für den Erfolg der interferometrischen Größenbestimmung von Ultramikronen ist, soll sie hier erörtert werden. Bisher ist man allgemein der Ansicht gewesen, daß von Ultramikronen abgebeugtes Licht kohärent sei. Bei J. Picht[1]) und E. Spenke[2]) findet sich aber bereits auch eine andere Auffassung. Es mögen deshalb anschließend die Erscheinungen im Interferenzmikroskop bei inkohärentem und bei kohärentem Licht unter vereinfachten Annahmen folgen. Und zwar sei hier die Ableitung für das Interferometer gegeben, wie R. Gans sie in seinem Kolleg über „Theoretische Optik" gebracht hat. L^* und L^{**} seien zwei punktförmige Lichtquellen gleicher Ergiebigkeit. Im Abstand E von der Verbindungsgeraden L^*L^{**} sei ein Doppelspalt angeordnet, und zwar so, wie die Fig. 1 es schematisch zeigt. Betrachtet werde die Lichterregung im Aufpunkt L'. Die Bedeutung der einzelnen Größen ersieht man aus Fig. 1. Bezeichnet man mit A die Amplitude der vom Quellpunkt ausgehenden Lichterregung und mit u die Erregung im Aufpunkt L', so ergibt sich:

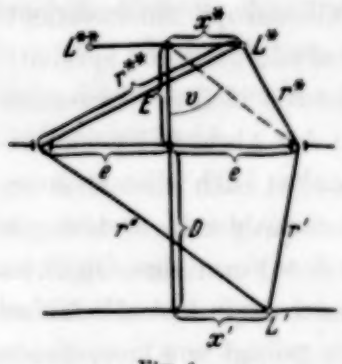


Fig. 1.

$$u = A \sin 2\pi\left(\nu t - \frac{r^* + r'}{\lambda}\right) + A \sin 2\pi\left(\nu t - \frac{r^{**} + r''}{\lambda}\right).$$

Dabei ist ν die Schwingungszahl, λ die Wellenlänge des betreffenden Lichtes und t der Zeitpunkt. Der obige Ausdruck für u läßt sich auch folgendermaßen schreiben:

$$u = 2A \sin 2\pi\left(\nu t - \frac{E + D}{\lambda}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \cdot \frac{r^* - r^{**} + r' - r''}{2}\right),$$

wenn man näherungsweise $r' + r'' = 2D$ und $r^* + r^{**} = 2E$ setzt.

Nun ist aber (s. Figur):

$$r^{*2} = E^2 + (e - x^*)^2 \text{ und } r^{**2} = E^2 + (e + x^*)^2.$$

---

[1]) J. Picht, Die optische Abbildung 1931, S. 53.
[2]) E. Spenke, Ann. d. Phys. (5) **1**, 829, 1929.

Durch Subtraktion erhält man $r^{**2} - r^{*2} = 4\,e\,x^*$. Damit wird

$$r^{**} - r^* = \frac{2\,e\,x^*}{E}$$

und

$$r'' - r' = \frac{2\,e\,x'}{D}$$

ganz entsprechend. Auf den Fehler, der durch die Annahme $r^{**} + r^* = 2E$ und $r'' + r' = 2\,D$ gemacht wird, soll später eingegangen werden.

Nach Vorstehendem ergibt sich:

$$u = 2A \sin 2\pi\left(\nu t - \frac{E + D}{\lambda}\right) \cos \frac{2\pi e}{\lambda}\left(\frac{x^*}{E} + \frac{x'}{D}\right).$$

$2A \sin 2\pi\left(\nu t - \frac{E + D}{\lambda}\right)$ ist konstant und sei gleich B gesetzt. Somit erhält man für die Lichterregung im Aufpunkt:

$$u = B \cos \frac{2\pi e}{\lambda}\left(\frac{x^*}{E} + \frac{x'}{D}\right).$$

Die Intensität I im Aufpunkt ist u^2 proportional. Unter Vernachlässigung konstanter Faktoren gilt also

$$I = \cos^2 \frac{2\pi e}{\lambda}\left(\frac{x^*}{E} + \frac{x'}{D}\right).$$

Für ein selbstleuchtendes Objekt mit der Umrandung $f(x^*, y^*)$ und der Intensitätsverteilung $g(x^*, y^*)$ nimmt der obige Ausdruck die Form an:

$$I = \int_{-R}^{+R} \int_{0}^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\,y^* \cdot \cos^2 \frac{2\pi e}{\lambda}\left(\frac{x^*}{E} + \frac{x'}{D}\right) \cdot \mathrm{d}\,x^*$$

$$= \int_{-R}^{+R} \int_{0}^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\,y^* \cdot (1 + \cos \frac{4\pi e}{\lambda}\left(\frac{x^*}{E} + \frac{x'}{D}\right) \cdot \mathrm{d}\,x^*.$$

Dabei ist nach der Integration über y^* für y^* das $f(x^*)$ der Umrandung des Objektes zu setzen. $+R$ und $-R$ sind die Grenzen für x^*, die durch die Größe des Objektes gegeben sind. Es sollen nun folgende Substitutionen eingeführt werden:

$$\int_{0}^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\,y^* = F; \quad \int_{-R}^{+R} F \cdot \mathrm{d}\,x^* = P; \quad \frac{e}{E} = a;$$

a nennt man die zugehörige Apertur.

$$\int_{-R}^{+R} F \cdot \cos \frac{4\pi a}{\lambda}\, x^* \cdot \mathrm{d}\,x^* = C; \quad \int_{-R}^{+R} F \cdot \sin \frac{4\pi a}{\lambda}\, x^* \cdot \mathrm{d}\,x^* = S.$$

Damit wird:

$$I = P + C \cdot \cos \frac{4\pi e}{\lambda} \cdot \frac{x'}{D} + S \cdot \sin \frac{4\pi e}{\lambda} \cdot \frac{x'}{D}.$$

Setzt man noch $C = Q \cdot \cos r'$ und $S = Q \cdot \sin r'$, wobei Q und r' bestimmt sind durch:

$$Q^2 = (C^2 + S^2) \text{ und } \operatorname{tg} r' = \frac{S}{C},$$

so ergibt sich:

$$I = P + Q \cdot \cos\left(\frac{4\pi e}{\lambda} \cdot \frac{x'}{D} + r'\right).$$

Das ist aber eine Schwankung, deren Amplitude Q ist. Es handelt sich also um ein Interferenzphänomen. Die Extremwerte für I seien mit I' und I'' bezeichnet. Sie ergeben sich, wie leicht einzusehen ist, als: $I' = P + Q$ und $I'' = P - Q$. Bildet man den Ausdruck $\frac{I' - I''}{I' + I''}$ und nennt ihn mit Michelson die Sichtbarkeit V, so wird

$$V = \frac{Q}{P} = \frac{\sqrt{C^2 + S^2}}{P}.$$

Hat man es nun mit Objekten zu tun, bei denen F eine bezüglich der y-Achse symmetrische Funktion ist, und nur mit solchen wird hier später zu operieren sein, so wird $S = 0$. Der Sinus wird unter dem Integral abwechselnd positiv und negativ und hebt sich so im Integral auf. Demnach wird $Q = C$ und nach Einsetzen der ursprünglichen Werte:

$$V = \frac{\int_{-R}^{+R} \int_{0}^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\, y^* \cdot \cos \frac{4\pi a}{\lambda} \cdot x^* \cdot \mathrm{d}\, x^*}{\int_{-R}^{+R} \int_{0}^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\, y^* \cdot \mathrm{d}\, x^*}.$$

Bei Nichtselbstleuchtern können alle Teile der vom Objekt ausgehenden Strahlen kohärent schwingen. Deswegen sind die Amplituden der Lichterregung im Aufpunkt schon zu summieren. Demnach ergibt sich für die Intensitätsverteilung unter denselben Annahmen über Form und Helligkeitsverteilung des Objekts wie früher:

$$I = \left(\int_{-R}^{+R} \int_{0}^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\, y^* \cdot \cos \frac{2\pi e}{\lambda} \left(\frac{x^*}{E} + \frac{x'}{D} \right) \cdot \mathrm{d}\, x^* \right)^2.$$

Setzt man nun:

$$\int_0^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\, y^* = F; \quad \int_{-R}^{+R} F \cdot \cos \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot x^* \cdot \mathrm{d}\, x^* = C;$$

$$\int_{-R}^{+R} F \cdot \sin \frac{2\pi a}{\lambda} \cdot x^* \cdot \mathrm{d}\, x^* = S,$$

so wird:

$$I = \left(Q \cdot \cos\left(\frac{2\pi e x'}{\lambda \cdot D} + r'\right)\right)^2.$$

Das ist auch eine Schwankung. Während beim Fall der Selbstleuchter die Intensität nie ganz Null werden kann, besteht hier diese Möglichkeit. Für bestimmte x' wird $I = 0$. Zum andern wird $I = 0$ für $Q = 0$. Die Sichtbarkeit ist hier immer gleich Eins. Bei den Selbstleuchtern kann der zweite Term verschwinden, der erste bleibt immer erhalten. Es kann nur ein Verschwinden der Interferenzen eintreten, niemals ein Verschwinden der Intensität. Und umgekehrt: Tritt bei gewissen Daten ein Verwaschen der Interferenzen ein, verschwindet die Intensität nicht, so ist das Licht, das vom Objekt kommt, inkohärent.

U. Gerhardt[1]) und O. v. Baeyer und U. Gerhardt[2]) beobachten dieses Verwaschen der Interferenzen und meinen, daß, selbst wenn das Licht, das von den Teilchen abgebeugt wird, kohärent schwingt, diese „Kohärenz, die hier behandelten Versuche und Messungen nicht stört".

Der Widerspruch der von Gerhardt experimentell gefundenen Resultate mit den von Bechmann theoretisch abgeleiteten klärt sich auf, wenn man das vom Objekt ausgehende Licht als inkohärent annimmt. Allerdings bleibt Gerhardts Einwand[3]) gegen die Figur 4 bei Bechmann[4]) bestehen. Diese Figur stimmt auch nicht mit dem von Bechmann abgeleiteten Resultat überein. Das theoretisch abgeleitete Resultat steht nämlich in Einklang mit den von Michelson gefundenen Ergebnissen. Nun sei noch die Sichtbarkeit aufgestellt für ein inkohärent strahlendes, kreisförmiges Objekt mit zonaler Ausstrahlung. Mit Michelson und F. G. Pease[5]) sei eine Intensitätsverteilung angenommen von der Form:

$$I = I^* (R^2 - r^2)^n.$$

---

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.
[3]) U. Gerhardt, Ann. d. Phys. **87**, 130, 1928.
[4]) R. Bechmann, ebenda **84**, 61, 1927.
[5]) A. A. Michelson u. F. G. Pease, Astrophys. Journ. **53**, 249, 1921; Mt. Wilson Contr. Nr. 203; F. G. Pease, Popular Astr. **29**, 225, 1921.

Dabei ist I^* ein konstanter Faktor, R der Radius des Objekts, r der Radius der Kreiszone und n der Verdunklungsexponent. Da es sich um ein zonenförmiges Gebilde handelt, gilt für die Zonenpunkte $x^{*2} + y^{*2} = r^2$, wenn x^* und y^* ein kartesisches Koordinatensystem durch den Mittelpunkt des kreisförmigen Gebildes bedeutet. Desgleichen gilt für die Umrandung des Objektes $x^{*2} + y^{*2} = R^2$. Es gilt also $g(x^*, y^*) = I^* (R^2 - r^2)^n$ und

$$F = \int_0^{f(x^*)} g(x^*, y^*) \cdot \mathrm{d}\, y^* = I^* \int_0^{\sqrt{R^2 - x^{*2}}} (R^2 - x^{*2} - y^{*2})^n \cdot \mathrm{d}\, y^*.$$

Nach Michelson[1]) läßt sich dieses Integral auswerten, so daß man erhält:

$$F = I^{**} (R^2 - x^{*2})^{n + \frac{1}{2}},$$

dabei ist I^{**} wiederum eine Konstante. Damit wird:

$$V = \frac{\int_{-R}^{+R} (R^2 - x^{*2})^{n + \frac{1}{2}} \cdot \cos \frac{4 \pi a}{\lambda} \cdot x^* \, \mathrm{d}\, x^*}{\int_{-R}^{+R} (R^2 - x^{*2})^{n + \frac{1}{2}} \cdot \mathrm{d}\, x^*}.$$

Führt man als neue Integrationsvariable $w = x^*/R$ ein, so wird:

$$V = \frac{\int_{-1}^{+1} (1 - w^2)^{n + \frac{1}{2}} \cdot \cos \frac{4 \pi a R}{\lambda} \cdot w \cdot \mathrm{d}\, w}{\int_{-1}^{+1} (1 - w^2)^{n + \frac{1}{2}} \cdot \mathrm{d}\, w}.$$

Nach R. Gans[2]) läßt sich das Integral im Zähler durch eine Besselfunktion darstellen. Dem Werk von G. N. Watson[3]) sei entnommen:

$$I_n(z) = \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^n}{\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{1}{2}\right)} \cdot \int_{-1}^{+1} (1 - w^2)^{n - \frac{1}{2}} \cdot \cos z w \cdot \mathrm{d}\, w.$$

[1]) A. a. O. S. 72.

[2]) R. Gans, Phys. ZS. **25**, 335, 1924.

[3]) G. N. Watson, A treatise on the theory of Bessel functions, Cambridge 1922.

Somit wird

$$V = \frac{\Gamma\left(n+\frac{3}{2}\right)\cdot\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\cdot J_{n+1}\left(\frac{4\pi a}{\lambda}\cdot R\right)}{\left(\frac{2\pi a}{\lambda}\cdot R\right)^{n+1}\cdot\int_{-1}^{+1}(1-w^2)^{n+\frac{1}{2}}\cdot \mathrm{d}w}.$$

Bei diesen Ableitungen ist die endliche Ausdehnung der Spalte auch vernachlässigt worden. Ihre Berücksichtigung zeitigt aber prinzipiell dasselbe Ergebnis. Auf den Fehler, der durch diese Vernachlässigung bedingt ist, soll an anderer Stelle eingegangen werden. Jetzt soll der Aufbau der Versuchsapparatur behandelt werden.

Die Versuchsapparatur. Als Lichtquelle diente eine ruhig brennende Punktlichtlampe (2 Amp.). Durch eine Linse wurde das Licht parallel auf den Planspiegel eines Mikroskops geworfen. Vor der Linse befand sich ein Gelbfilter von Zeiss. Das Mikroskop war auf einer Eisenplatte mit Schiene festgeschraubt. An der Schiene wurde die Lampe befestigt. Damit schien ein stabiler Aufbau gewährleistet. Das zu den Messungen benutzte Mikroskop war ein Zeisssches mit drehbarem und zentrierbarem Kreuztisch. Als Dunkelfeldkondensor wurde der Leuchtbildkondensor von Zeiss verwandt, der eine vollkommene Ausnutzung der Objektivapertur bis zu 1,3 gestattet. Am Objektivschlitten saß hinter dem Objektiv ein Doppelspalt variabler Spaltdistanz. Der Spalt hatte die Form eines lateinischen *V* und war in vorzüglicher Ausführung von der Firma Franz Schmidt & Haensch, Berlin, gebaut. Er war derselbe wie ihn O. v. Baeyer und U. Gerhardt verwandt haben. Eine genauere Beschreibung findet sich auch dort[1]). Die Eichung des *V*-Spaltes geschah mittels eines Abbeschen Apertometers. Dabei wurde die Apertur bis zur jeweiligen Spaltmitte gemessen. Auf gute Zentrierung von Apertometer, Objektiv und Spalt wurde geachtet. Die so erhaltenen Resultate wurden graphisch dargestellt. Als Abszisse wurden die Skalenteile der Trommel aufgetragen, als Ordinate die zugehörige, freigelassene Apertur. Für jedes Objektiv ergab sich eine Gerade, die einen Knick an der Stelle aufwies, an der die Spalte schon durch die Objektivfassung begrenzt und verkleinert wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen stimmten vollkommen mit denen von O. v. Baeyer und U. Gerhardt überein.

Die zur Messung benutzten Objektive waren: Zeiss-Achromat A, numerische Apertur 0,2; Winkel-Zeiss-Achromat 3a, numerische Apertur 0,4; Winkel-Zeiss-Apochromat 7 mm, numerische Apertur 0,65; Zeiss-

[1]) A. a. O.

Achromat E, numerische Apertur 0,9; Zeiss-Achromat-Ölimmersion 100, numerische Apertur 1,3. Zur Beobachtung wurde ein Okular mit 30facher Eigenvergrößerung benutzt; bei einigen photographischen Beobachtungen ein solches von 20facher Eigenvergrößerung. Zur photographischen Beobachtung wurde ein Phoku von Zeiss verwandt, dessen eine Linse wegen der lichtschwächenden Wirkung herausgeschraubt wurde. Das Phoku war ebenfalls an der Eisenschiene befestigt. Zwischen Leuchtbildkondensor und Objektträger befand sich Öl ($n_D = 1{,}515$). Als Objekte wurden in Öl eingebettete Quecksilberkügelchen betrachtet. Die Herstellung dieser Teilchen geschah durch Verdampfen von Quecksilber, das sich auf einem Objektträger niederschlug. Ein etwa zu dichter Niederschlag wurde mit einem weichen Haarpinsel entfernt. Für die photographische Beobachtung wurde zuerst die Hauff-Analo-Flavin-Platte, später die sich besser eignende Agfa-Isochrom-Platte benutzt. Versuche mit nach besonderem Verfahren sensibilisierten Platten führten zu keinem Erfolg. Die Belichtungszeit lag zwischen drei und sechs Stunden.

Die für den Erfolg so wichtige Zentrierung des ganzen Systems wurde gewissenhaft durchgeführt. Die Zentrierung zwischen Beleuchtungs- und Beobachtungssystem wurde durchgeführt mittels der am Leuchtbildkondensor wie Objektivschlitten vorhandenen Zentriervorrichtungen. Die Zentrierung des Spaltes zum System geschah mittels des Objektes nach der von O. v. Baeyer und U. Gerhardt angegebenen Methode. Bei guter Zentrierung erschien ein größeres, in die Mitte des Gesichtsfeldes gebrachtes Teilchen als leuchtender Ring von konstanter Breite und Helligkeit. Nun wurde der Spalt zwischengeschoben. Dann wurde auf das Teilchen unscharf eingestellt. So erhielt man zwei, den Spalten entsprechende, Lichtflecke. Für die Zentrierung in der Richtung der Verbindungsgeraden der beiden Spaltmitten ist maßgebend, daß beide Lichtflecke beim Scharfeinstellen einen gleichlangen Weg zurücklegen; für die Zentrierung in der dazu senkrechten Richtung, daß beide Lichtflecke geradlinig aufeinander zulaufen. Laufen sie unter einem Winkel zusammen, so ist die Zentrierung nicht richtig. Zur Zentrierung wurde ein Ramsden-Okular mit verschiebbarem Fadenkreuz und Trommelteilung verwandt. Fielen die zu messenden Objekte unter das Auflösungsvermögen des Objektivs, so wurde zur Zentrierung zwischen Optik und Teilchen und Beleuchtung zunächst ein Objektiv größerer Apertur benutzt, bis das Teilchen wieder ringförmig erschien. War das nicht mehr möglich, so wurde das System zunächst zu einem größeren Teilchen in der Mitte des Gesichtsfeldes zentriert. Dann wurde mittels des Kreuzschlittens das zu messende Teilchen an die Stelle des

größeren gebracht. Mit Hilfe des Fadenkreuzokulars ließ sich das gut erreichen.

Gang der Untersuchung und Ergebnisse. Bei gewissen Spaltstellungen ergab sich ein Verschwinden der Interferenzen. Für die Größe des Teilchens fanden O. v. Baeyer und U. Gerhardt dann die Beziehung: $2R = p \cdot \lambda/2a$; dabei bedeuten: R den Radius des Teilchens, λ die wirksame Wellenlänge, a die durch die Spalte freigelassene Apertur und p einen Faktor, der sich zu 0,8 für Quecksilberteilchen für das erste Verschwinden der Interferenzen ergab. Dieser Faktor p ist, außer von der Ordnung des Effektes, abhängig von der Form wie der Ausstrahlung des Objektes, wie auch von dem Verhältnis Spaltbreite : Spaltabstand. Da ein Verschwinden der Interferenzen, jedoch kein Verschwinden der Intensität, trotz eifrigen Suchens, festgestellt wurde, mußte, auf Grund der vorangegangenen theoretischen Überlegungen gefolgert werden, daß das von Ultramikronen hier abgebeugte Licht inkohärent ist. Es handelte sich nur um abgebeugtes Licht, da dem übrigen Licht der Eintritt in das Objektiv durch den Leuchtbildkondensor verwehrt war. Das Ziel war nun, die Größe der Teilchen aus der Sichtbarkeit V zu bestimmen. Es ist also zwischen den Versuchen von K. Kühne und den folgenden kein prinzipieller Unterschied mehr. Die Form der Teilchen war als kugelförmig bekannt. Es galt nun, die Ausstrahlung des Objektes festzustellen. Darüber Auskunft zu geben, schien der Formfaktor geeignet. Ermutigend war, daß O. v. Baeyer und U. Gerhardt ihn konstant gefunden hatten. Der Formfaktor war nur für ringförmig zu sehende Teilchen bestimmt worden. Es wurden deswegen, neben ringförmig scheinenden Teilchen auch solche untersucht, die nur noch als helles Scheibchen erschienen, die also schon unter der Auflösungskraft des Objektivs lagen. Die Frage nach dem Formfaktor war identisch mit der Frage nach dem Exponenten n, der im theoretischen Teil, im dort abgeleiteten Ausdruck für die Sichtbarkeit vorkommt. Für das Verschwinden der Interferenzen ist die Sichtbarkeit: $V = 0$, d. h.

$$I_{n+1}\left(\frac{4\pi a}{\lambda} \cdot R\right) = 0;$$

denn die dort gemachten Annahmen über kreisförmiges Gebilde und zonaler Ausstrahlung sind erfüllt. Es war nicht möglich, bei Teilchen, die bereits unterhalb der Auflösungskraft lagen, die Interferenzen zweimal zum Verschwinden zu bringen. Die Apertur erwies sich hier als Grenze. Aus diesem zweimaligen Verschwinden ließe sich nämlich die Ordnung der zugehörigen Besselfunktion bestimmen. Das Verhältnis der Aperturen muß dann gleich

sein dem Verhältnis aus den beiden ersten Wurzeln der zugehörigen Besselfunktion. Das findet Bechmann bereits[1]). Es wurde deshalb bei diesen Teilchen auf Verwaschung der Interferenzen eingestellt und das Produkt aus der dazugehörenden Apertur und dem wirklichen Durchmesser des Teilchens gebildet. Der Durchmesser wurde mit einem stärkeren Objektiv und mit einer Azimutblende von etwa 1 mm Breite bestimmt. Für den Fall, daß das Teilchen durch eine Azimutblende bis auf zwei gegenüberliegende Punkte abgeblendet wird, ist der Formfaktor gleich $^1/_2$.

Es möge jetzt eine Zusammenstellung dieser Ergebnisse folgen. a' soll hierbei die Apertur des Objektivs bezeichnen, mit dem der Durchmesser des Teilchens bestimmt wurde, a^* die Apertur des Objektivs mit dem, ohne Azimutblende, auf die Interferenzverwaschung eingestellt wurde und a die Spaltapertur bei der Verwaschung. Bei der Messung wurde zehnmal auf den Effekt eingestellt und daraus das Mittel genommen.

a'	$2R$	a^*	a	$2aR$
0,9	585	0,65	0,360	210,6
0,9	630	0,65	0,330	207,9
0,65	810	0,4	0,260	210,6
0,65	660	0,4	0,310	204,6
0,65	900	0,4	0,238	214,2
0,65	940	0,4	0,223	209,6
0,4	1450	0,2	0,145	210,3
0,4	1660	0,2	0,128	212,5
0,4	2020	0,2	0,105	212,1
			Mittel:	210,3

$2aR$ ergibt sich dabei als konstant. n ist also unabhängig von der Größe des Teilchens wie auch von der Apertur des Beobachtungsobjektivs. Aus dem Wert: $2aR = 210{,}3$ ergibt sich:

$$\frac{4\pi a}{\lambda} \cdot R = 2{,}4025;$$

wenn man, was bereits bei den Messungen geschehen ist, für λ die physiologisch wirksamste Wellenlänge von 550 mμ annimmt.

Nun ist aber die erste Wurzel der Besselfunktion nullter Ordnung 2,4048, so daß man diese beiden Werte gleichsetzen kann. Damit ergibt sich: $n = -1$. Der Fehler ist so gering, daß man die Unstimmigkeit wohl

[1]) A. a. O.

als Meßfehler betrachten kann. Für $n = -1$ wird die Sichtbarkeit, unter Berücksichtigung, daß $\left(\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right)^2 = \pi$ ist:

$$V = \frac{\pi \cdot I_0\left(\frac{4\pi a}{\lambda} \cdot R\right)}{\int_{-1}^{+1} (1-w^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{d}w}.$$

Nun ist:

$$\int (1-w^2)^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{d}w = \arcsin w + C;$$

damit wird:

$$V = I_0\left(\frac{4\pi a}{\lambda} \cdot R\right).$$

Die gefundene Intensitätsverteilung stimmt mit der an größeren Teilchen photographisch beobachteten gut überein. Für die subjektive Einstellung der Interferenzverwaschung wird: $V = 0$. Daraus ergibt sich:

$$\frac{4\pi a}{\lambda} \cdot R = 2{,}4048,$$

oder:

$$2R = \frac{2{,}4048}{\pi} \cdot \frac{\lambda}{2a} = 0{,}77 \cdot \frac{\lambda}{2a}.$$

O. v. Baeyer und U. Gerhardt hatten für den Formfaktor 0,8 gefunden. Das obige Ergebnis stimmt damit gut überein. Während die subjektive Größenbestimmung durch die numerische Apertur begrenzt wird, wie O. v. Baeyer zuerst bemerkte, gibt die Auswertung der Sichtbarkeit wesentlich günstigere Ergebnisse. Hier ist das Auflösungsvermögen theoretisch unbegrenzt; praktisch aber dadurch, daß es eine Grenze gibt, bis zu der man nur Intensitätsunterschiede messen kann. Für die photographische Beobachtung war die Wellenlänge nach unten durch das Gelbfilter, nach oben durch die Unempfindlichkeit der Platten für lange Wellen begrenzt. Photographisch wirksam war hauptsächlich das Gebiet von etwa 500 bis 600 mμ mit einem Maximum bei etwa 550 mμ. So wurde für die photographische Wellenlänge auch 550 mμ gesetzt. Vor der Messung wurde mit gleicher Belichtungszeit ein Graukeil mit bekannter Keilkonstante auf den Rand der zur Messung verwandten Platte gebracht, um die Schwärzungskurve auswerten zu können. Für diese Aufnahmen wurde ausschließlich die Isochromplatte von Agfa benutzt, da sie sich von mehreren Plattensorten als die geeignetste erwies. Die Ausphotometrierung der Photographien wurde von der Physikalisch-Technischen-Reichsanstalt mit einem Registrierphotometer vorgenommen.

Für die Plattenauswertung sei V etwas umgeformt. Es galt:

$$V = \frac{J' - J''}{J' + J''}$$

oder:

$$V = \frac{1 - i}{1 + i},$$

wenn man $J'' : J' = i$ setzt. Erforderlich sind nur die Intensitätsverhältnisse, und die sind leicht festzustellen.

Der Gang der Auswertung war folgender: Zuerst wurde i, d. h. das Verhältnis der Intensität im Minimum zur Intensität im Maximum gebildet.

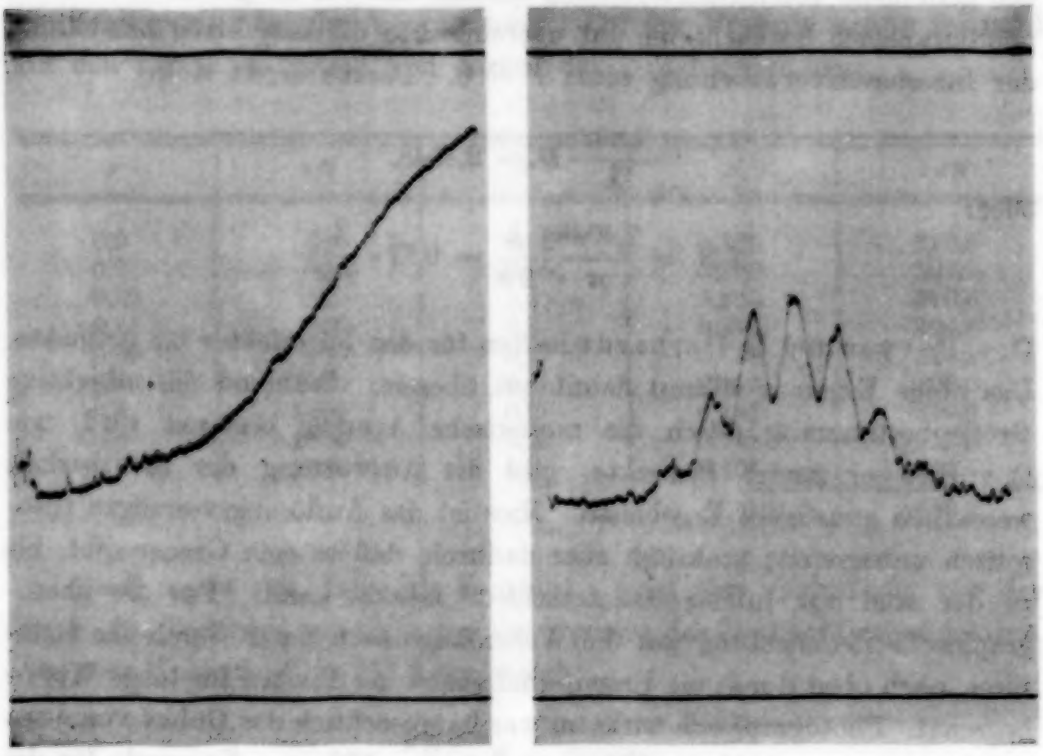


Fig. 2.

Daraus ergab sich V nach obiger Gleichung. Nun wurde das Argument in der Besselfunktion nullter Ordnung aufgesucht, das dem Wert von V entsprach. Dieses Argument mußte gleich

$$\frac{4\pi a}{\lambda} \cdot R$$

sein.

Für den Graukeil galt die Gleichung: $J^{**} : J^{*} = e^{-2\,\Delta l}$; wobei Δl, die Längendifferenz, in Zentimeter zu messen war. Es kamen immer nur das Hauptmaximum und das Nebenminimum zur Verwendung. Um den Gang der Auswertung gut zu veranschaulichen, sei er hier an einem Beispiel gezeigt. Die Fig. 2 gibt die durchphotometrierte Schwärzungskurve mit Graukeilaufnahme des Teilchens 6_1 wieder. Für das Verhältnis $J'' : J'$ ergibt sich ein Δl von 0,9 cm. Dabei ist nur behauptet, daß gleiche Schwärzungen bei gleichen Belichtungszeiten mit gleichem Licht gleiche Intensitäten bedeuten. Aus $\Delta l = 0{,}9$ ergibt sich $i = 0{,}1653$ und $V = 0{,}7163$. Nun entnimmt man einer Tabelle mit Besselfunktionswerten $0{,}7163 = J_0(1{,}107)$. Es ist also:

$$\frac{4\,\pi a}{\lambda} R = 1{,}107.$$

Die Spaltapertur a betrug 0,168; damit wird:

$$R = 1{,}107 \cdot \frac{550}{4\,\pi\, 0{,}168}$$

gleich abgerundet 290 mμ, da λ auch in mμ gemessen wurde. Im folgenden seien weitere Resultate mitgeteilt, welche die Auswertung der Sichtbarkeit ergab.

Z	T	a^*	Δl	i	V	a	R	a'	R'
5_0	180	0,4	0,45	0,40657	0,4219	0,152	475	0,65	400
5_1	180	0,4	0,7	0,2466	0,6044	0,152	385	0,4	460
5_5	180	0,4	0,85	0,18268	0,691	0,116	435	0,4	460
6_1	180	0,4	0,9	0,1653	0,7163	0,168	290	0,65	390
8_3	180	0,4	0,4	0,4493	0,3799	0,135	560	0,65	410
10_{2a}	360	0,4	0,4	0,4493	0,3799	0,152	495	0,65	355
10_{2b}	360	0,4	1,5	0,04979	0,9061	0,152	175	1,3	100

In der Tabelle bedeuten Z die Bezeichnung des Teilchens, T die Belichtungszeit in Minuten, a^* die Apertur des Objektivs bei photographischer Beobachtung, a die Spaltapertur, a' die Apertur des Objektivs mit dem die subjektive Größenbestimmung durch Interferenzverwaschung vorgenommen wurde, R' den subjektiv gemessenen Radius des Teilchens und R den photographisch bestimmten Radius.

Teilchen 5_1 und 5_5 sind dasselbe Teilchen bei verschiedenen Spaltaperturen gemessen.

Für die photographische Beobachtung wird man zweckmäßig den Spalt bei einer bestimmten Aperturstellung fest lassen und eine Kurve

zeichnen, bei der die Abszisse den Durchmesser des Teilchens, die Ordinate, die Sichtbarkeit gibt.

Fig. 3 gibt den Zusammenhang zwischen Sichtbarkeit und Teilchengröße für die Spaltapertur 0,8. Die Kurve ist nur bis zu der Stelle gezeichnet, wo $V = 0$ ist, d. h. Interferenzverwaschung eintritt.

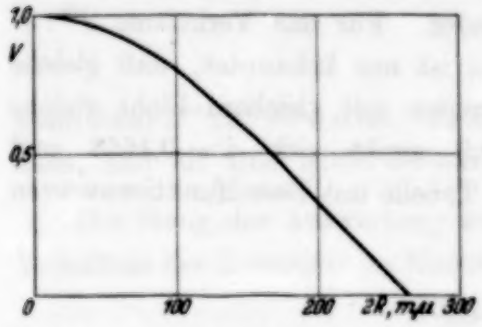


Fig. 3.

Diskussion der Ergebnisse. Entgegen früherer Auffassung ist abgebeugtes Licht in diesem Falle inkohärent. Diese Tatsache entspricht auch bereits den Ansichten mehrerer Physiker.

Sehr interessant ist ferner das Ergebnis, daß der von v. Baeyer bestimmte Formfaktor sich einfach als Verhältnis zweier Zahlen ergibt: der ersten Nullstelle der Besselfunktion nullter Ordnung dividiert durch π. Allerdings scheint die Kugelgestalt des Teilchens durch die Besselfunktion charakterisiert zu sein. Das Beugungsbild der kleinen Kugel mußte experimentell bestimmt werden. Zur Berechnung müßte man den genauen Abstand Lichtquelle, d. h. Brennpunkt des Kondensors, und Teilchen kennen. Dieser Abstand ist aber unbekannt. Es handelt sich hier um Fresnelsche Beugung.

Die Messungen zeigen, daß, wenn vorläufig auch noch innerhalb weiter Grenzen, die Auswertung der Sichtbarkeit zur Durchmesserbestimmung herangezogen werden kann. Der Fortschritt gegenüber früheren Methoden besteht darin, daß man wesentlich kleinere Teilchen noch meßbar erfassen kann. Die Abweichung der Messung von der Theorie kann durch Abbildungsfehler der ideal gedachten Apparatur bedingt sein. Zum andern ist die Theorie nur für eine Wellenlänge λ gerechnet, während in Wirklichkeit ein Wellenbereich von etwa 250 mμ photographisch wirksam war. Dieses dürfte der Hauptgrund der Abweichung sein. Man wird also versuchen müssen, den Spektralbereich noch weiter durch Filter einzuengen. Den Intensitätsverlust wird man dadurch ausgleichen, daß als Beleuchtungsquelle die Sonne verwendet wird.

Die Ursache für die Abweichung der Werte der photographisch bestimmten Radien von den subjektiv, visuell bestimmten, kann nicht darin liegen, daß das von den Teilchen abgebeugte Licht nur teilweise inkohärent ist. In diesem Falle hätte bei irgendeinem Teilchen, wenigstens bei irgendeiner Spaltstellung, wenn auch kein Verschwinden, so doch ein Minimum

der Gesamtintensität beobachtet werden müssen. Das ist aber, trotz Suchens danach, nicht der Fall gewesen.

Fehler. Bei der theoretischen Ableitung des Intensitätsausdruckes ist $r^{**} + r^{*} = 2E$ und $r'' + r' = 2D$ gesetzt worden; außerdem $e/E = a$, wo unter a die Apertur zu verstehen sein sollte. Die Apertur ist aber gleich $\sin v$, während $e/E = \operatorname{tg} v$ ist. Die Vereinfachungen können nur im Zusammenhang miteinander betrachtet werden. Die gemachten Fehler heben sich gegenseitig auf. U. Gerhardt und dann O. v. Baeyer und U. Gerhardt haben die Michelsonsche Methode speziell auf das Mikroskop übertragen und finden den Fehler, der durch die obigen Annahmen gemacht wurde, zu 0,8% im ungünstigsten Falle.

Die Vernachlässigung der endlichen Ausdehnung der Spalte ergibt einen Fehler, der kleiner als 2% ist, wenn das Verhältnis Spaltabstand : Spaltbreite größer als 5 ist[1]). Bei den durchgeführten Messungen wurde auf diese Einschränkung geachtet.

Ein weiterer Fehler kann dadurch bedingt sein, daß die Spaltebene nicht genau parallel der Objektebene ist. Wie U. Gerhardt aber schon zeigen konnte, kann dieser Fehler maximal nur 0,07% ausmachen.

Die Fehler, die durch das photographische Verfahren bedingt sind, können Lichthöfe und der sogenannte „Nachbareffekt" von Eberhardt sein. Da ausschließlich lichthoffreie Platten zur Verwendung kamen, ist dieser Fehler als nicht wesentlich zu betrachten. Der Nachbareffekt besteht darin, daß Stellen stärkerer Belichtung solchen schwächerer Belichtung bei der Entwicklung den Entwickler entziehen, und so ein zu kleines Intensitätsminimum vortäuschen. Es wurde versucht, diesem Fehler durch langsame Standentwicklung zu entgehen. Außerdem wird durch den nach dem Rande hin abfallenden Intensitätsverlauf ein etwas zu kleines Minimum vorgetäuscht.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine kurze Ableitung für das Michelsonsche Interferometer gegeben. Diese Ableitung erweist sich auch für das Mikroskop als gültig. Es ist zu unterscheiden zwischen kohärenter und inkohärenter Ausstrahlung. Es gelingt zu zeigen, daß Licht, das von im Brennpunkt eines Leuchtbildkondensors liegenden Ultramikronen abgebeugt wird, inkohärent ist.

2. Wegen dieser Tatsache kann der Michelsonsche Visibilitätsansatz auch beim Mikroskop angewandt werden. Bei feststehendem Spalt wird

[1]) K. Kühne, a. a. O.

die Sichtbarkeit ausgewertet, die theoretisch ein unbegrenztes Auflösungsvermögen ergibt.

3. Die Ausstrahlung der Objekte ergibt sich als unabhängig von der Apertur des zur Beobachtung dienenden Objektivs. Die Gleichung für die Ausstrahlung wird aus der Interferenzverwaschung bestimmt.

4. Der sich dann theoretisch ergebende Formfaktor ist abgerundet 0,77 und stimmt mit dem von O. v. Baeyer und U. Gerhardt experimentell gefundenen Wert gut überein.

5. Die Abweichungen der Resultate von denen, die durch Interferenzverwaschung erhalten wurden, erklärt sich bei diesen ersten Versuchen aus der Tatsache, daß die theoretische Ableitung nur eine Wellenlänge vorsieht, während in Wirklichkeit ein Wellenbereich von ungefähr über 250 mμ wirksam war.

6. Der Fortschritt gegenüber anderen Methoden der Durchmesserbestimmung besteht darin, daß man ein theoretisch unbegrenztes Auflösungsvermögen erhält und daß man, wenn auch noch innerhalb weiter Fehlergrenzen, kleinere Teilchen meßbar festlegen kann als früher.

7. Es werden die sonst noch einlaufenden Fehlerquellen besprochen und notwendige Maßnahmen für weitere Untersuchungen angegeben.

Die vorstehende Arbeit wurde im Institut für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin ausgeführt. Die Anregung dazu empfing ich von meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. v. Baeyer. Dafür, wie für das stets rege Interesse, das er der Ausführung dieser Arbeit entgegenbrachte, sei mir gestattet, auch hier herzlichen Dank zu sagen. Des weiteren möchte ich herzlich danken Herrn Privatdozenten Dr. J. Picht, Berlin, für die Anregungen, die ich von ihm empfing, wie auch der Studienstiftung des deutschen Volkes, die mir mein Studium ermöglichte.

Wellenlängen der Vakuumfunkenspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff im extremen Ultraviolett.

Von **Bengt Edlén** in Uppsala.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Juni 1933.)

Die folgenden Wellenlängentabellen repräsentieren die kurzwelligen Vakuumfunkenspektren der Elemente C, N und O. Sie umfassen insgesamt etwa 1200 Linien von 104 bis 1923 Å und sind im Gebiet 115 bis 550 Å mit vergrößerten Spektrogrammen illustriert.

Da die Spektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff häufig als sehr starke Einmengung in den meisten Vakuumfunkenspektren auftreten, ist es für die Spektroskopie des extremen Ultravioletts sehr wichtig, ihre Wellenlängen genau zu kennen, um diese aussondern und als Normallinien benutzen zu können. Mit Rücksicht hierauf und auf die Unvollkommenheit älterer Tabellen[1]) — besonders gegen kürzere Wellenlängen — erschien es zweckmäßig, den vorliegenden Auszug aus einer Abhandlung über die Spektren der leichten Atome[2]) in dieser Weise leichter zugänglich zu machen. Betreffs experimenteller Einzelheiten wird auf die ausführliche Abhandlung verwiesen und hier nur eine kurze Beschreibung der Tabellen und Spektrogramme beigefügt.

Die Tabellen geben Intensität, Wellenlänge ($Å_{vac.}$), Wellenzahl (cm^{-1}) und die Erregungsstufe des Spektrums. Sie umfassen 312 Kohlenstofflinien 200 bis 1923 Å, 253 Stickstofflinien 140 bis 1242 Å und 619 Sauerstofflinien 104 bis 1371 Å, und geben sämtliche überhaupt beobachteten Linien in den angegebenen Gebieten — die Linien der Bogenspektren ausgenommen. Der zum Erregen der Bogenspektren ungeeignete Vakuumfunke hat kaum etwas Neues zu den schon ganz ausführlich gemessenen C I, N I und O I gebracht[3]). Die Intensitäten der Linien sind gleichzeitig mit

---

[1]) Die letzte Zusammenstellung bei J. M. Mac Innes u. J. C. Boyce, Wave Lengths of the Extreme Ultraviolet Lines from Gas Discharges. Palmer Physical Laboratory, Princeton, New Jersey, 1930.

[2]) Bald in Nova Acta Reg. Soc. Sc. Upsaliensis erscheinend.

[3]) (C I) F. Paschen u. P. G. Kruger, Ann. d. Phys. **7**, 1, 1930; (N I) E. Ekefors, ZS. f. Phys. **63**, 437, 1930; (O I) J. J. Hopfield, Phys. Rev. **37**, 160, 1931.

Tabelle 1.

Kohlenstoff.

	λ	ν			λ	ν	
0 *dd*	200,68	498306	C IV	0 *dd*	321,372	311165,9	C III
1 *d*	203,057	492473	C IV	8	322,575	310005,4	C III
3 *d*	206,641	483931	C IV	1 *d*	325,570	307153,6	C III
5	212,421	470763	C IV	4 *d*	327,112	305705,7	C III
7	222,791	448851	C IV	4+*d*	327,176	305645,9	C III
0 *dd*	228,27	438078	C IV	1 *s*	327,784	305079,0	C III
1 *dd*	230,43	433971	C IV	1	330,637	302446,5	C III
2 *dd*	233,53	428211	C IV	1+	330,687	302400,8	C III
2 *d*	238,200	419815	C IV	1 *s*	339,773	294314,1	C III
3 *d*	238,250	419727	C IV	5–	341,143	293132,2	C III
0	239,196	418067	C IV	6	341,179	293,101,3	C III
10	244,907	408318	C IV	7	341,242	293047,2	C III
4 *d*	245,775	406876	C IV	3–	347,777	287540,6	C III
5 *d*	245,830	406785	C IV	3	347,854	287476,9	C III
0	247,357	404274	C IV	0 *dd*	350,132	285606,6	C III
1	247,415	404179	C IV	2 *db*	350,330	285445,2	C III
0	248,668	402143	C V	3 *d*	353,000	283286,1	C III
0	248,744	402020	C V	4 *s*	358,740	278753,4	C III
6	259,471	385400	C IV	6	360,557	277348,7	C III
7	259,542	385294	C IV	7	360,623	277297,9	C III
3	262,553	380875	C IV	5	360,675	277257,9	C III
4	262,627	380768	C IV	4	363,761	274905,8	C III
0 *d*	265,029	377317	C III	5	363,790	274883,9	C III
0 *d*	265,287	376950	C III	6	363,864	274828,0	C III
0+*d*	270,324	369926	C III	1 *dd*	365,778	273389,9	C III
1 *d*	270,583	369572	C III	4 *d*	366,169	273097,9	C III
1 *d*	271,014	368985	C III	5	369,415	270698,3	C III
2 *d*	274,051	364896	C III	2	369,472	270656,5	C III
3	280,043	357088	C III	0 *d*	370,951	269577,4	C III
2 *d*	280,522	356478	C III	10	371,694	269038,5	C III
2	281,390	355379	C III	10+	371,747	269000,2	C III
0	288,415	346723	C III	8	371,784	268973,4	C III
3?	289,048	345963		1	379,065	263807,0	C III
9	289,143	345849,6	C IV	0 *d*	379,254	263675,5	C III
10	289,230	345745,6	C IV	16	384,032	260395,0	C IV
5	291,330	343253,4	C III	17	384,178	260296,0	C IV
6	296,857	336862,5	C IV	14	386,203	258931,2	C III
7	296,951	336755,9	C IV	5–	388,965	257092,5	C III
2	301,206	331998,7	C III	6	389,005	257066,1	C III
3	301,243	331957,9	C III	7	389,090	257009,9	C III
1	301,279	331918,3	C III	3	390,055	256374,1	C III
4 *d*	303,432	329563,1	C III	1 *d*	398,168	251150,3	C III
1	303,468	329524,0	C III		398,551	250908,9	C III
1 *s*	307,806	324880,0	C IV	6 *d*	399,637	250227,1	C III
7	310,171	322402,8	C III	6+*d*	399,688	250195,2	C III
0 *dd*	311,157	321381	C III	0	409,204	244376,9	C III
15	312,418	320084,0	C IV	6	409,325	244304,6	C III
14	312,455	320046,1	C IV	0	411,697	242897,1	C III
1 *dd*	314,395	318071,2	C III	3	411,958	242743,2	C III
3 *dd*	319,266	313218,4	C III	0 *d*	414,592	241201,0	

	λ	ν			λ	ν	
5	416,769	239941,1	C III	3	549,317	182044,2	C II
2 *d*	418,609	238886,4	C III	4	549,375	182025,0	C II
13	419,525	238364,8	C IV	5	549,507	181981,3	C II
14	419,714	238257,5	C IV	3	549,568	181961,1	C II
0 *b*	425,326	235113,8	C II	0	551,894	181194,2	C II
8	433,337	230767,3	C III	2	554,655	180292,3	C III
1 *d*	437,102	228779,6	C II	4 *d*	560,244	178493,7	C II
1 *d*	438,910	227837,1	C II	5 *d*	560,443	178430,3	C II
9	450,732	221861,3	C III	3	562,355	177823,6	C II
13⁻	459,462	217645,9	C III	3	562,498	177778,4	C II
14	459,521	217617,9	C III	3⁺	562,577	177753,4	C II
15	459,633	217564,9	C III	5 *bd*	564,645	177102,4	C II
8 *s*	460,050	217367,7	C III	7	565,530	176825,3	C III
1 *dd*	461,12	216,863	C II	4	566,490	176525,6	C III
0	466,358	214427,5	C II	12	574,279	174131,4	C III
1	466,404	214406,4	C II	1	576,900	173340,3	C II
2	466,492	214365,9	C II	2	577,108	173277,8	C II
0	466,536	214345,7	C II	6	585,261	170863,9	C III
0	468,931	213251,0	C III	8 *b*	585,417	170818,4	C III
3	477,625	209369,3	C III	5⁺	585,496	170795,4	C III
3⁻	483,567	206796,6	C III	6⁻	585,608	170762,7	C III
4	483,618	206774,8	C III	6	585,666	170745,8	C III
5	483,733	206725,6	C III	6 *d*	594,808	168121,5	C II
7	492,649	202984,3	C III	7 *d*	595,032	168058,2	C II
5	493,341	202699,6	C III	1	600,265	166593,1	C II
5	493,364	202690,1	C III	3	600,369	166564,2	C II
5⁻	493,396	202677,0	C III	2	600,532	166519,0	C II
5⁺	493,464	202649 0	C III	4	609,025	164196,9	C III
5⁺	493,519	202626,4	C III	6	609,275	164129,5	C III
7	493,587	202598,5	C III	2	622,144	160734,5	C III
1 *s*	497,910	200839,5	C III	3	635,988	157235,7	C II
7	499,425	200230,3	C III	4	636,247	157171,7	C II
8	499,462	200215,4	C III	6	641,591	155862,5	C II
9	499,530	200188,2	C III	6	641,772	155818,6	C II
7⁻	499,583	200166,9	C III	6⁺	641,875	155793,6	C II
0	506,658	197371,8	C III	7⁻	651,216	153558,9	C II
10	511,527	195493,1	C III	7	651,262	153548,0	C II
0 *d*	516,652	193553,9	C II	8	651,342	153529,2	C II
1 *db*	517,069	193397,8	C II	2 *d*	686,480	145670,7	C II
3 *d*	530,290	188576,1	C II	10	687,059	145547,9	C II
4 *d*	530,386	188541,9	C II	11	687,355	145485,2	C II
0 *d*	531,775	188049,5	C II	7	690,526	144817,1	C III
1 *d*	531,917	187999,3	C II	1	714,879	139883,8	C III
3 *d*	532,716	187717,3	C II	0 *d*	770,379	129806,2	C IV
1 *db*	533,935	187288,7	C II	3	784,393	127487,1	C III
10 *s*	535,288	186815,3	C III	0	794,964	125791,9	C II
11⁻	538,075	185847,7	C III	1	795,134	125765,0	C II
12	538,150	185821,8	C III	4⁺	799,664	125052,5	C II
13	538,312	185765,9	C III	4	799,947	125008,3	C II
2 *d*	543,291	184063,4	C II	5	806,384	124010,4	C II
3 *d*	543,475	184001,1	C II	7	806,555	123984,1	C II
0⁺	547,169	182758,9	C II	4	806,684	123964,3	C II
0	547,288	182719,2	C II	6	806,846	123939,4	C II

	λ	ν			λ	ν	
4	809.682	123505,3	C II	1 *d*	1256,52	79584,9	C III
3+	809.770	123491,9	C II	2 *d*	1296,30	77142,6	C III
8	858.094	116537,3	C II	2	1308,73	76410,0	C III
9	858,561	116474,0	C II	8	1323,916	75533,5	C II
8	884,516	113056,2	C III	1	1328,828	75254,3	C I
10	903,609	110667,3	C II	2	1329,090	75239,4	C I
11	903,950	110625,6	C II	3	1329,580	75211,7	C I
12	904,134	110603,1	C II	13	1334,515	74933,6	C II
10	904,468	110562,2	C II	14	1335,684	74868,0	C II
0–	945,182	105799,7	C I	0	1426,16	70118,4	C III
0	945,345	105781,5	C I	4	1426,45	70104,1	C III
1	945,576	105755,6	C I	1	1426,78	70087,9	C III
1	945,981	105710,4	C II	3	1427,85	70035,4	C III
2	946,208	105685,0	C II	2+	1428,17	70019,7	C III
2	948,098	105474,3	C IV	2	1428,53	70002,0	C III
1	948,214	105461,4	C IV	0	1428,66	69995,7	C III
0	968,16	103288,7	C II	1	1428,95	69981,5	C III
18	977,026	102351,4	C III	0	1429,08	69975,1	C III
9	1009,854	99024,2	C II	3	1477,68	67673,7	C III
10	1010,074	99002,6	C II	2	1478,05	67656,7	C III
10+	1010,369	98973,7	C II	1	1478,30	67645,3	C III
12	1036,330	96494,4	C II	2	1531,85	65280,5	C III
13	1037,017	96430,4	C II	20	1548,195	64591,3	C IV
0 *d*	1063,30	94046,8	C II	19	1550,768	64484,2	C IV
7	1065,883	93818,9	C II	3	1560,300	64090,2	C I
6	1066,121	93798,0	C II	4	1560,662	64075,4	C I
1	1091,930	91581,0	C II	2	1561,292	64049,5	C I
0	1092,240	91555,0	C II	5	1561,402	64045,0	C I
0	1092,422	91539,7	C II	3	1576,49	63432,1	C III
2	1092,740	91513,1	C II	2+	1577,32	63398,7	C III
3	1107,600	90285,3	C IV	2	1577,89	63375,8	C III
4	1107,933	90258,2	C IV	2	1591,48	62834,6	C III
2	1138,936	87801,2	C II	3	1620,05	61726,5	C III
3	1139,330	87770,9	C II	2	1620,33	61715,8	C III
0	1139,49	87758,6	C II	0	1620,59	61705,9	C III
3	1141,630	87594,1	C II	1	1620,68	61702,5	C III
2	1141,746	87585,2	C II	1	1645,06	60788,1	C III
0 *d*	1165,71	85784,6	C III	2	1656,28	60376,3	C I
1 *d*	1165,87	85772,9	C III	3 *b*	1657,00	60350,0	C I
5	1168,873	85552,5	C IV	1–	1657,39	60335,8	C I
5+	1168,990	85543,9	C IV	1	1657,91	60316,9	C I
12+	1174,916	85112,5	C III	1	1658,14	60308,5	C I
12	1175,248	85088,4	C III	0	1720,44	58124,7	C II
12–	1175,566	85065,4	C III	1	1720,99	58106,1	C II
14	1175,700	85055,7	C III	2	1721,66	58083,5	C II
12	1175,973	85036,0	C III	0	1722,21	58064,9	C II
12+	1176,351	85008,6	C III	4	1760,40	56805,3	C II
1 *d*	1198,58	83432,1	C IV	3	1760,81	56792,0	C II
0	1223,59	81726,7	C II	0	1779,12	56207,6	C III
1	1223,99	81700,0	C II	0	1894,49	52784,7	C III
2	1230,046	81297,8	C IV	3	1923,01	52001,8	C III
3	1230,511	81267,1	C IV	2+	1923,22	51996,1	C III
10	1247,368	80168,8	C III	2	1923,40	51991,3	C III

Tabelle 2. Stickstoff.

	λ	ν			λ	ν	
0	140,345	712530	N V	4	292,595	341769	N III
2	147,424	678316	N V	3	297,595	336027	N IV
0 *d*	158,091	632547	N V	4 *b*	297,644	335972	N IV
4	162,562	615150	N V	3	297,712	335895	N IV
1 *d*	166,865	599287	N V	3	297,768	335832	N IV
2 *d*	166,947	598992	N V	5	297,815	335779	N IV
1	181,746	550218	N IV	0	299,670	333700	N III
4	186,070	537432	N V	1	299,820	333533	N III
5	186,153	537193	N V	3	300,316	332982,6	N IV
1	190,156	525884	N V	4	303,009	330023,2	N IV
2	190,242	525646	N V	5	303,048	329980,7	N IV
0+*d*	196,954	507733	N IV	4⁻	303,079	329947,0	N IV
1 *d*	197,007	507596	N IV	6	303,123	329899,1	N IV
3	197,230	507022	N IV	4⁻	303,163	329855,6	N IV
2 *d*	205,960	485531	N IV	2	303,891	329065,4	N III
2+*d*	206,021	485387	N IV	2	303,981	328967,9	N III
7	209,270	477852	N V	2+	304,032	328912,7	N III
6	209,303	477776	N V	4 *d*	304,818	328064,6	N III
0	211,396	473046	N IV	4	304,874	328004,4	N III
1	217,227	460348	N IV	3	304,912	327963,5	N III
1 *d*	218,085	458537	N IV	1	305,918	326885,0	N III
3	225,098	444251	N IV	2	311,539	320987,1	N III
4	225,136	444176	N IV	3	311,628	320895,4	N III
5	225,205	444040	N IV	8	314,715	317747,8	N III
3	234,124	427124	N IV	9	314,850	317611,6	N III
4	234,195	426995	N IV	6	314,877	317584,3	N III
2	234,249	426896	N IV	8	315,053	317406,9	N IV
1	237,860	420415	N IV	1	321,071	311457,6	N III
2	237,903	420339	N IV	2	321,161	311370,3	N III
3	237,983	420198	N IV	1 *d*	321,270	311264,7	N III
1+	239,161	418128	N IV	7	322,503	310074,6	N IV
2	239,210	418043	N IV	8	322,570	310010,2	N IV
4	239,618	417331	N IV	9	322,724	309862,3	N IV
1	239,693	417200	N IV	7	323,175	309429,9	N IV
10	247,205	404523	N IV	4	323,431	309185,0	N III
10	247,563	403938	N V	5	323,488	309130,5	N III
11	247,710	403698	N V	6	323,615	309009,2	N III
2	260,455	383943	N IV	4	323,671	308955,7	N III
1	264,837	377591	N III	2	332,133	301084,2	N III
2	264,948	377433	N III	3	332,327	300908,4	N III
6	266,192	375669	N V	11	335,050	298462,9	N IV
7	266,375	375411	N V	2	338,345	295556,3	N III
0	267,851	373342	N III	3+	344,915	289926,5	N IV
1	267,952	373201	N III	3	345,023	289835,8	N IV
6	270,995	369010	N IV	5	345,063	289802,2	N IV
1 *d*	282,093	354493	N III	3⁻	345,107	289765,2	N IV
2 *d*	282,213	354342	N III	3	345,201	289686,3	N IV
10	283,420	352833	N IV	0 *d*	348,690	286787,7	N III
11	283,470	352771	N IV	0 *d*	348,800	286697,2	N III
12	283,579	352635	N IV	5	351,931	284146,6	N IV
1+	284,296	351746	N III	1	351,979	284107,9	N III
2	284,346	351684	N III	4	352,058	284044,1	N IV
5	285,563	350185	N IV	3⁻	358,278	279112,9	N III
3	292,447	341942	N III	5⁻	358,327	279074,7	N III

	λ	ν			λ	ν	
5⁻	358,356	279052,1	N III	4	509,897	196118,0	N III
3	358,401	279017,1	N III	3	510,757	195787,8	N II
5	358,469	278964,2	N III	2	513,845	194611,2	N II
5	358,509	278933,0	N III	3	529,343	188913,4	N II
6	358,578	278879,4	N III	3	529,405	188891,3	N II
7	362,833	275608,9	N III	3⁻	529,481	188864,2	N II
8⁻	362,881	275572,4	N III	3⁺	529,627	188812,1	N II
8	362,946	275523,1	N III	3⁺	529,713	188781,5	N II
6	362,985	275493,5	N III	5	529,860	188729,1	N II
11	374,204	267233,9	N III	2	530,037	188666,1	N III
12	374,441	267064,8	N III	3	530,268	188583,9	N III
4	387,353	258162,5	N IV	4	533,504	187440,0	N II
3	398,885	250698,8	N III	5	533,577	187414,4	N II
4	399,045	250598,3	N III	4⁻	533,644	187390,8	N II
1	399,084	250573,8	N III	6	533,726	187362,1	N II
0⁻	413,681	241732,2	N III	4⁻	533,809	187332,9	N II
0	413,797	241664,4	N III	0	547,813	182544,0	N II
7	418,705	238831,6	N III	0	559,760	178648,0	N II
6	418,910	238714,8	N III	6	574,650	174019,0	N II
1	420,758	237666,3	N IV	5	582,150	171777,0	N II
6	428,180	233546,6	N III	1	601,468	166259,9	N III
5	428,244	233511,7	N III	0	601,878	166146,6	N III
6	433,911	230462,0	N III	3	629,161	158941,8	N II
6⁻	434,014	230407,3	N III	2	629,434	158872,9	N II
7	434,066	230379,7	N III	5	635,180	157435,7	N II
5	434,129	230346,3	N III	8	644,621	155129,9	N II
6⁻	434,246	230284,2	N III	9	644,825	155080,8	N II
6	434,280	230266,2	N III	10	645,167	154998,6	N II
10	451,869	221303,1	N III	1	657,327	152131,3	(N II)
11	452,226	221128,4	N III	0	659,538	151621,3	(N II)
0⁺	453,257	220625,4	N II	9	660,280	151450,9	N II
1	453,340	220585,0	N II	2⁺	670,289	149189,4	N II
1	456,078	219260,7	N III	1⁺	670,508	149140,7	N II
3	463,743	215636,7	N IV	1	670,881	149057,7	N II
4	472,232	211760,3	N III	6⁺	671,014	149028,2	N II
5	472,392	211688,6	N III	8	671,391	148944,5	N II
0	474,493	210751,3	N II	6⁻	671,629	148891,7	N II
0	474,540	210730,4	N II	6	671,770	148860,5	N II
0⁻	474,601	210703,3	N II	6⁺	671,999	148809,7	N II
0⁺	474,686	210665,6	N II	14	684,996	145986,3	N III
0⁺	474,766	210630,1	N II	15	685,513	145876,2	N III
2	474,883	210578,2	N II	16	685,816	145811,7	N III
1	475,638	210243,9	N II	14	686,335	145701,4	N III
2	475,697	210217,8	N II	2	691,187	144678,6	N III
3	475,800	210172,3	N II	1	691,388	144636,6	N III
1⁻	475,876	210138,8	N II	6	745,836	134077,7	N II
0	485,857	205821,9	N II	8	746,976	133873,1	N II
1	505,985	197634,3	N II	14	763,340	131003,2	N III
2	506,057	197606,2	N II	15	764,357	130828,9	N III
3	506,160	197566,0	N II	17	765,140	130695,0	N IV
0⁺	508,459	196672,7	N II	10	771,544	129610,2	N III
2	508,700	196579,5	N II	11	771,901	129550,3	N III
0	508,903	196501,1	N II	12	772,385	129469,1	N III
0⁺	509,018	196456,7	N II	9	772,891	129384,4	N III
5	509,586	196237,7	N III	8	772,975	129370,3	N III

	λ	ν			λ	ν	
12	775,957	128873,1	N II	14	991,514	100855,9	N III
3	786,474	127149,8	N ?	17	991,579	100849,3	N III
1	858,357	116501,6	N II	6	1006,015	99402,1	N III
0	871,850	114698,6	N III	10	1083,977	92252,9	N II
10	915,603	109217,6	N II	11+	1084,568	92202,6	N II
10	915,955	109175,7	N II	10−	1085,536	92120,4	N II
11	916,004	109169,8	N II	12	1085,699	92106,6	N II
12	916,700	109086,9	N II	2	1134,154	88171,4	N I
10+	921,982	108462,0	N IV	3	1134,403	88152,1	N I
10	922,507	108400,3	N IV	4	1134,967	88108,3	N I
10−	923,045	108337,1	N IV	7	1183,030	84528,7	N III
12	923,211	108317,6	N IV	8	1184,544	84420,7	N III
10	923,669	108263,9	N IV	4	1199,533	83365,8	N I
10+	924,274	108193,0	N IV	3	1200,200	83319,4	N I
10	955,335	104675,3	N IV	2	1200,681	83286,1	N I
8	979,842	102057,3	N III	8	1238,800	80723,3	N V
9	979,919	102049,3	N III	7	1242,778	80464,9	N V
16	989,790	101031,5	N III				

Tabelle 3. Sauerstoff.

	λ	ν			λ	ν	
2	104,811	954098	O VI	3	147,261	679066	O V
0	110,148	907869	O VI	0	149,034	670988	O V
1	110,220	907276	O VI	2	149,078	670790	O V
4	115,822	863394	O VI	10	150,085	666289	O VI
1	116,347	859498	O VI	9	150,123	666120	O VI
2	116,419	858966	O VI	4	151,449	660288	O V
0−	122,128	818813	O V	5	151,481	660149	O V
0	122,372	817180	O V	6	151,548	659857	O V
3	124,598	802581	O V	0−	152,264	656754	O IV
0	128,235	779818	O V	0	152,355	656362	O IV
0+	128,297	779441	O V	0 *d*	153,162	652903	
5	129,783	770517	O VI	3	153,948	649570	O V
6	129,869	770007	O VI	1	156,126	640508	O V
1	131,750	759013	O V	2	156,158	640377	O V
1+	131,807	758685	O V	3	156,225	640102	O V
1	132,218	756327	O VI	0	158,553	630704	O IV
2	132,310	755801	O VI	1	158,606	630493	O IV
1	132,800	753012	O V	1 *d*	158,813	629671	O V
2	132,851	752723	O V	2+	158,926	629224	O V
0	132,885	752530	O V	4	159,343	627577	O V
0	133,328	750030	O V	4+	159,380	627431	O V
0+	133,395	749653	O V	0	160,141	624450	O IV
3	133,521	748946	O V	4	162,494	615407	O V
5	135,523	737882	O V	2	164,178	609095	O V
2	138,030	724480	O V	5	164,578	607615	O V
3	138,054	724354	O V	4−	164,628	607430	O V
4	138,108	724071	O V	6	164,656	607327	O V
5	139,025	719295	O V	4+	164,710	607128	O V
0	140,045	714056	O V	2	164,986	606112	O V
0+	140,109	713730	O V	3	166,113	602000	O V
1	144,802	690598	O V	4	166,152	601859	O V
1+	144,837	690431	O V	5	166,234	601562	O V
1	146,345	683317	O V	0 *dd*	167,145	598283	O IV

	λ	ν			λ	ν	
0	167,485	597068		0	188,412	530752	
8	167,991	595270	O V	0+	188,478	530566	
4	168,042	595089	O V	0	191,397	522474	O V
4	168,077	594965	O V	1	191,458	522308	O V
1	168,538	593338		2	191,556	522041	O V
1 *d*	168,756	592572		2 *d*	191,609	521896	O IV
0−	169,478	590047	O V	0	191,640	521812	O IV
0	169,586	589671	O V	2	191,695	521662	O IV
6	170,218	587482	O V	3	191,752	521507	O IV
0	170,940	585001	O IV	4−	192,139	520457	O IV
0+	170,988	584836	O IV	4+	192,169	520375	O IV
2	171,071	584553	O IV(V)	5	192,206	520275	O IV
2	171,121	584382	O IV	3	192,244	520172	O IV
0	171,191	584143	O IV	12	192,751	518804	O V
12	172,168	580828	O V	13	192,800	518672	O V
12	172,935	578252	O VI	14	192,906	518387	O V
13	173,082	577761	O VI	8	194,593	513893	O V
0	173,803	575364	O IV	7	195,863	510561	O IV
1	173,851	575205	O IV	8	196,009	510181	O IV
2	173,917	574987	O IV	0 *d*	196,348	509300	O IV
0	173,968	574818	O IV	0 *d*	196,435	509074	O IV
2	174,105	574366	O IV	3	198,031	504971	O V
3	174,220	573987	O IV	1 *d*	200,827	497941	(O V)
2	174,558	572875	O V	1	200,915	497723	O IV
0−	177,598	563069	O IV	1−	200,966	497597	O IV
0	177,659	562876	O IV	2	200,995	497525	O IV
1	177,698	562753	O IV	0	201,022	497458	O IV
2	177,761	562553	O IV	1−	201,073	497332	O IV
2+	177,808	562404	O IV	1	201,098	497270	O IV
2	178,713	559556	O V	5	202,158	494663	O V
1	180,351	554474	O IV	5	202,191	494582	O V
2	180,481	554075	O IV	5−	202,226	494496	O V
4	181,150	552029	O IV	5+	202,282	494359	O V
5	181,275	551648	O IV	5+	202,335	494230	O V
3	181,876	549825	O IV	7	202,393	494088	O V
4	181,995	549466	O IV	4	202,891	492875	O IV
2	182,205	548832	O V	5	203,048	492494	O IV
3	182,711	547312	O IV	6	203,783	490718	O V
4	182,832	546950	O IV	7	203,821	490627	O V
0	183,139	546033	O IV	6−	203,851	490554	O V
0	183,353	545396	O IV	8	203,890	490461	O V
1	183,395	545271	O IV	6−	203,935	490352	O V
1+	183,454	545096	O IV	0 *d*	204,708	488501	O IV
8	183,941	543653	O VI	0−	204,905	488031	O IV
9	184,120	543124	O VI	0	204,996	487814	O IV
1	185,213	539919	(O V)	3	205,102	487562	O V
0	185,384	539421	O IV	0	205,568	486457	
2	185,455	539214	(O V)	0	205,618	486339	
1	185,544	538956	(O IV)	0	205,842	485810	O IV
9	185,747	538367	O V	1	206,002	485432	O IV
1	186,602	535900	(O V)	6	207,183	482665	O IV
1	186,872	535126	O IV	7	207,239	482535	O IV
2	186,936	534942	O IV	4	207,348	482281	O IV
0	186,982	534811	O IV	10	207,794	481246	O V
2	188,152	531485	O IV	0 *d*	211,808	472126	O IV
0	188,190	531378	O IV	2 *d*	212,578	470416	O IV

	λ	ν			λ	ν	
3 *d*	212,974	469541	O IV	3	239,592	417376	O IV
3– *d*	213,061	469349	O IV	0	239,935	416780	O IV
0	213,533	468312		1	240,079	416530	O IV
0+	213,659	468036		2– *d*	240,979	414974	O III
4	213,978	467338	O IV	2 *d*	241,037	414874	O III
5	214,032	467220	O IV	1–	241,819	413532	O III
6	214,155	466952	O IV	1	241,875	413437	O III
4	214,209	466834	O IV	2	242,045	413146	O IV
1	214,249	466747	O IV	3	242,140	412984	O IV
1–	214,290	466657	O IV	0	242,183	412911	O IV
7	215,034	465043	O V	2 *d*	244,049	409754	O III
8	215,104	464891	O V	1 *d*	245,720	406967	O IV
9	215,245	464587	O V	3	246,265	406067	O III
8	216,018	462924	O V	2	246,465	405737	O IV
0	216,960	460914	O IV	3	246,503	405675	O IV
13	220,352	453819	O V	4	246,563	405576	O IV
0	221,515	451437	O IV	1	247,080	404727	O III
4	221,648	451166	O IV	1 *d*	248,320	402706	O III
3	222,235	449974	O V	6	248,459	402481	O V
5	222,763	448908	O IV	1	248,538	402353	O III
4	222,777	448879	O IV	1+	248,574	402295	O III
0	223,728	446971	O IV	2	248,618	402223	O III
0–	223,841	446746	O IV	3	249,223	401247	O IV
5	225,299	443855	O IV	4	249,365	401019	O IV
1 *dd*	226,038	442403	O III	1	251,114	398226	(O IV)
5+	227,374	439804	O V	1+	251,148	398172	(O IV)
5	227,468	439622	O V	6 *d*	252,564	395939	O IV
7	227,510	439541	O V	6	252,948	395338	O IV
5–	227,549	439466	O V	7	253,082	395129	O IV
5	227,636	439298	O V	0	253,548	394403	O III
5+	227,688	439197	O V	0	255,044	392089	O III
0–	228,893	436885	O III	1	255,158	391914	O III
0	228,988	436704	O III	5	255,252	391770	O IV
0	229,896	434979	O IV	0	255,302	391693	O III
0+	230,040	434707	O IV	2	256,425	389978	O III
1	230,682	433497	O IV	3	256,460	389924	O III
2	230,755	433360	O IV	3+	256,506	389854	O III
3	231,031	432842	O IV	2	258,116	387423	O IV
7	231,070	432769	O IV, V	3	258,207	387286	O IV
6–	231,101	432711	O IV	10	260,389	384041	O IV
4	231,144	432631	O IV	9	260,556	383795	O IV
6	231,200	432526	O IV	4 *d*	261,027	383102	O III
6	231,240	432451	O IV	2	262,113	381515	O III
7	231,302	432335	O IV	0	262,289	381259	O III
7	231,823	431364	O V	0	262,729	380620	O III
7–	233,457	428344	O IV	1	262,882	380399	O III
7	233,495	428275	O IV	3	263,692	379230	O III
6	233,521	428227	O IV	4	263,728	379179	O III
8	233,561	428154	O IV	3–	263,768	379121	O III
6	233,596	428090	O IV	5	263,818	379049	O III
3	234,988	425554	O IV	3–	263,861	378987	O III
1 *d*	236,071	423601	O IV	0	263,903	378927	O III
1 *dd*	236,710	422458	O III	4	264,257	378419	O III
14	238,361	419532	O IV	5 *d*	264,338	378304	O III
15	238,573	419159	O IV	6	264,480	378100	O III

	λ	ν			λ	ν	
0	265,062	377270	O IV	5	295,619	338273	O III
4	265,550	376577	O V	6	295,657	338230	O III
0	266,690	374967	O IV	6+	295,716	338162	O III
0–	266,729	374912	O IV	2	295,874	337982	O IV
6	266,932	374627	O IV	3	295,944	337902	O III
6	266,967	374578	O IV, III	4	296,012	337824	O III
7	266,985	374553	O III	1 *dd*	296,270	337530	O III
7	267,030	374490	O III	2 *dd*	299,275	334141	O III
3	267,050	374462	O III	3	299,495	333895	O IV
4	267,121	374362	O III	2	299,620	333756	O IV
1 *d*	268,451	372507	O III	2	299,710	333656	O IV
1 *d*	269,559	370976	O IV	4	299,850	333500	O IV
0	270,982	369028	O V	3 *dd*	300,455	332829	O III
1	271,403	368456	O III	7	303,411	329585,9	O III
1–	271,523	368293	O III	7	303,460	329532,7	O III
0	271,611	368174	O III	7–	303,515	329473,0	O III
6	271,989	367662	O IV	7+	303,621	329358,0	O III
6–	272,076	367544	O IV	7+	303,693	329279,9	O III
7	272,125	367478	O IV	9	303,799	329165,0	O III
5	272,174	367412	O IV	8	305,596	327229,4	O III
6–	272,270	367282	O IV	9	305,656	327165,2	O III
6	272,311	367227	O IV	8–	305,703	327114,9	O III
2	275,281	363265	O III	10	305,769	327044,3	O III
3	275,366	363153	O III	8–	305,836	326972,6	O III
4	275,513	362959	O III	4	305,879	326926,7	O III
7	277,385	360510	O III	8	306,621	326135,5	O IV
1	277,514	360342	O III	7	306,882	325858,1	O IV
2	279,456	357838	(O IV)	1	308,051	324621,6	O III
10	279,633	357612	O IV	2	308,306	324353,1	O III
3	279,787	357415	O III	5	311,490	321037,6	O IV
11	279,937	357223	O IV	6	311,679	320842,9	O IV
2	280,030	357105	O III	3	311,726	320794,5	O IV
1+	280,116	356995	O III	3	316,967	315490,3	O III
1	280,234	356845	O III	1 *dd*	317,265	315194	O III
3	280,265	356805	O III	3	319,996	312503,9	O III
1–	280,328	356725	O III	2 *dd*	320,720	311798	O III
1	280,412	356618	O III	12	320,979	311546,9	O III
1+	280,483	356528	O III	1	321,457	311083,6	O IV
1	282,213	354342	O IV	1	327,320	305511,4	O IV
6	285,714	350000	O IV	0	327,519	305325,8	O IV
7	285,838	349849	O IV	10	328,448	304462,2	O III
0	286,038	349604	O III	9	328,742	304189,9	O III
6	286,448	349104	O V	1	339,330	294698,4	O IV
3	289,292	345672	O IV	0	339,436	294606,3	O IV
2	289,469	345460	O IV	0	341,391	292919,3	O V
1	289,590	345316	O IV	10	345,309	289595,7	O III
2	289,898	344949	O IV	4	346,372	288706,9	O IV
1	289,933	344907	O IV	3	346,688	288443,8	O IV
1	291,054	343579	O IV	3	349,825	285857,2	O III
1+	291,203	343403	O IV	2	349,918	285781,2	O III
1+	294,650	339386	O IV	1	349,961	285746,1	O III
1	294,853	339152	O IV	6	355,137	281581,5	O III
1	295,051	338924	O IV	3–	355,293	281457,8	O III
1–	295,140	338822	O IV	5+	355,333	281426,2	O III
3	295,511	338397	O III	5	355,469	281318,5	O III

	λ	ν			λ	ν	
0	356,558	280459,3	O III	1 *d*	426,526	234452,3	O II
1	356,625	280406,6	O III	2	429,557	232798,0	O II
2	356,725	280328,0	O III	5	429,647	232749,2	O II
0	356,768	280294,2	O III	4	429,716	232711,8	O II
8	359,016	278539,1	O III	5	429,918	232602,5	O II
8−	359,223	278378,6	O III	6	430,041	232536,0	O II
7	359,384	278253,9	O III	6+	430,177	232462,5	O II
0	359,462	278193,5	(O III)	4	434,256	230278,9	O III
1	359,616	278074,4	(O III)	3	434,646	230072,3	O III
3	364,739	274168,7	O III	2	434,840	229969,6	O III
2	364,867	274072,5	O III	10	434,975	229898,3	O III
1	364,940	274017,6	O III	1	436,510	229089,8	O II
2	367,192	272337,1	O IV	0	436,649	229016,9	O II
8+	373,805	267519,2	O III	3+	437,332	228659,2	O II
8	374,005	267376,1	O III	3	437,683	228475,9	O II
10	374,075	267326,1	O III	3	440,552	226988,0	O II
8−	374,165	267261,8	O III	2	440,598	226964,3	O II
8	374,331	267143,3	O III	4+	442,001	226243,8	O II
8+	374,436	267068,3	O III	4	442,048	226219,8	O II
0	376,693	265468,2	O II	1	442,705	225884,1	O IV
0	376,745	265431,5	O II	0	442,873	225798,4	O IV
0	377,045	265220,3	O II	0	443,681	225387,2	O II
4	379,505	263501,1	O III	4+	445,601	224416,0	O II
3	379,575	263452,5	O III	4	445,638	224397,4	O II
2	379,631	263413,7	O III	0	447,712	223357,9	O VI
4	379,775	263313,8	O IV	0−	447,840	223294,0	O VI
3	379,919	263214,0	O IV	1	456,997	218819,8	O II
1− *d*	382,214	261633,5	O III	0	458,422	218139,6	O II
1 *d*	382,903	261162,7	O III	1	459,896	217440,5	(O III)?
2	387,398	258132,5	O III	2	464,194	215427,2	O II
3	387,482	258076,5	O III	1	464,310	215373,3	O II
4	387,639	257972,0	O III	3	464,785	215153,2	O II
0	387,805	257861,6	(O IV)	1	465,529	214809,4	O II
0	390,115	256334,7	(O III)	2	465,760	214702,9	O II
0	390,573	256034,1	(O III)	0	467,926	213709,0	O II
0+ *d*	390,726	255933,8	(O III)	2	468,766	213326,1	O II
0 *d*	390,832	255864,4	(O III)	4	470,408	212581,4	O II
1	391,912	255159,3	O II	1	471,273	212191,2	O IV
2	391,943	255139,1	O II	0	471,603	212042,8	O IV
3	392,002	255100,7	O II	4	480,955	207919,7	O III
3	392,322	254892,7	O II	3	481,354	207747,3	O III
0	393,150	254355,8	(O III)	2	481,381	207735,7	O III
12	395,558	252807,4	O III	4	481,587	207646,8	O II, III
2	397,120	251813,1	O III	0	481,635	207626,1	O II
1	397,231	251742,7	O III	1	481,704	207596,4	O II
0	397,310	251692,6	O III	3	481,755	207574,4	O II
0	403,035	248117,4	O II	4	483,752	206717,5	O II
0	403,087	248085,4	O II	5	483,976	206621,8	O II
0	403,273	247971,0	O II	2	484,025	206600,9	O II
0	403,372	247910,1	O II	6	485,086	206149,0	O II
1	403,788	247654,7	(O IV)	0	485,465	205988,1	O II
1	418,598	238892,7	O II	5	485,515	205966,9	O II
0	418,812	238770,6	O II?	1	485,572	205942,7	O II
0	424,577	235528,5	O II	4	485,631	205917,7	O II
0	425,273	235143,1	O II	0	491,000	203666,0	(O III)

	λ	ν			λ	ν	
0	491,714	203370,3	O III	16	702,822	142283,5	O III
1	491,980	203260,3	O III	17	702,899	142268,0	O III
0 *d*	498,090	200766,9	O VI	18	703,850	142075,7	O III
1 *d*	498,431	200629,6	O VI	2	705,762	141690,8	O III
2	499,871	200051,6	O II	3	706,224	141598,1	O III
1	500,343	199862,9	O II	2	706,298	141583,3	O III
16	507,391	197086,7	O III	4	707,315	141379,7	O III
17	507,683	196973,3	O III	17	718,484	139181,9	O II
18	508,182	196779,9	O III	16	718,562	139166,8	O II
5	515,498	193987,2	O II	1	749,622	133400,6	O II ?
4	515,640	193933,8	O II	2	750,226	133293,2	O II ?
4	517,937	193073,7	O II	4	752,762	132844,1	O III
5	518,242	192960,0	O II	10+	758,677	131808,4	O V
2 *d*	519,610	192452,0	O VI	10	759,440	131676,0	O V
2+ *d*	519,723	192410,2	O VI	10−	760,229	131539,3	O V
18	525,795	190188,2	O III	12	760,445	131501,9	O V
0	528,283	189292,5	(O III)	10	761,130	131383,6	O V
9	537,830	185932,4	O II	10+	762,001	131233,4	O V
10	538,256	185785,2	O II	7	774,522	129111,9	O V
7	538,318	185763,8	O II	9	779,821	128234,6	O IV
8+	539,086	185499,2	O II	10	779,905	128220,7	O IV
8	539,547	185340,7	O II	3	786,474	127149,8	O ?
7	539,853	185235,6	O II	15	787,710	126950,3	O IV
16	553,328	180724,6	O IV	13	790,103	126565,8	O IV
17	554,074	180481,3	O IV	16	790,203	126549,8	O IV
18	554,514	180338,1	O IV	10	796,661	125523,9	O II
5+	555,056	180162,0	O II	6	802,198	124657,5	O IV
5	555,121	180140,9	O II	5	802,250	124649,4	O IV
16	555,262	180095,2	O IV	14	832,754	120083,5	O II
6	580,400	172295,0	O II	14	832,927	120058,5	O III
7	580,967	172126,8	O II	15	833,326	120001,1	O II
15	597,818	167275,0	O III	16−	833,742	119941,2	O III
18	599,598	166778,4	O III	15+	834,462	119837,7	O II
6	600,585	166504,3	O II	14	835,096	119746,7	O III
14	608,395	164366,9	O IV	16	835,292	119718,6	O III
6	609,705	164013,7	O III	1	877,778	113924,0	O I
15	609,829	163980,4	O IV	2	877,863	113913,0	O I
7+	610,043	163922,9	O III	1−	878,957	113771,2	O I
8	610,746	163734,2	O III	1	879,077	113755,7	O I
6−	610,850	163706,3	O III	1−	879,520	113698,4	O I
7	616,291	162261,0	O II	8	898,957	111240,0	O III
4	616,363	162242,1	O II	4	921,301	108542,2	O IV
8	616,933	162092,2	O IV	5	921,364	108534,7	O IV
7	617,033	162065,9	O IV	6	923,353	108300,9	O IV
6	617,051	162061,2	O II	10	1031,924	96906,4	O VI
13	624,617	160098,1	O IV	9	1037,613	96375,0	O VI
14	625,130	159966,7	O IV	2	1138,545	87831,4	O III
14+	625,852	159782,2	O IV	1	1149,603	86986,6	O III
15	629,732	158797,7	O V	2	1150,882	86889,9	O III
12	644,148	155243,8	O II	3	1152,116	86796,8	O I
3	661,397	151195,1		3	1153,773	86672,2	O III
2	663,139	150797,9		6	1338,603	74704,7	O IV
8	672,948	148599,9	O II	4	1342,995	74460,4	O IV
7	673,768	148419,0	O II	7	1343,507	74432,1	O IV
16	702,332	142382,8	O III	10	1371,287	72924,2	O V

der Vermessung im Komparator geschätzt, und die Angaben n sind so gewählt, daß eine Zahlendifferenz Δn dem Intensitätsverhältnis $1 : 2^{\Delta n}$ ungefähr entsprechen soll. Die Bezeichnungen *d*, *dd* oder *bd* bedeuten diffus, sehr diffus oder breit und diffus. Die schärfsten der Kohlelinien, die meist ziemlich diffus sind, werden mit *s* angegeben.

Die Spektrogramme. Die in achtfacher Vergrößerung reproduzierten Spektrogramme geben im Gebiet 115 bis 550 Å ein vollständiges Gegenstück zu den Tabellen, so daß jede Linie der Tabellen in den Abbildungen deutlich wiederzufinden ist, und die Verteilung der Linien auf den verschiedenen Elementen und Ionisationsstufen mit Hilfe der Abbildungen kontrolliert werden kann. Diese Spektrogramme sind mit einem Glasgitter, Krümmungsradius 1 m und 1183 Striche pro Millimeter, bei dem Glanzwinkel 5,6° und die beleuchtete Gitterbreite 18 mm aufgenommen. Der Vakuumfunke entstand durch die Entladung einer Kondensatorbatterie von 0,3 μF bei 50 bis 70 kV. Die Spektrogramme sind während $1^1/_2$ bis 2 Stunden mit etwa 20 Funken pro Minute exponiert. Es hatte sich gezeigt, daß längeres Belichten hauptsächlich nur die kontinuierliche Schwärzung verstärkte.

Das Kohlenspektrum, welches mit Elektroden aus Achesongraphit aufgenommen wurde, ist sehr rein und zeigt nur eine ganz schwache Beimischung von Sauerstoff und Stickstoff. Eine Mischung vom Stickstoff- und Sauerstoffspektrum wurde mit Lithiumnitrit in einen ausgebohrten Berylliumstab fast ganz ohne Linien anderer Elemente erzeugt. Die Linien von N und O werden getrennt durch Vergleich mit dem reinen Sauerstoffspektrum des in Beryllium eingeschmolzenen Lithiumhydroxyds. Die Ionisationsstufen der Sauerstoff- und Stickstofflinien können ziemlich sicher bestimmt werden, wenn das $LiNO_2$-Spektrum des ungedämpften Funkens mit dem durch Selbstinduktion gedämpften Spektrum verglichen wird. Beim Aufnehmen der reproduzierten Spektrogramme ($L = 3$) waren drei Windungen mit 50 cm Durchmesser und 2 cm Abstand in den Entladungskreis eingeschaltet.

Die Anwendung von Selbstinduktion hat die Klassifizierungsarbeit sehr erleichtert. Mit Ausnahme einiger schwacher Sauerstofflinien, deren geschätzte Ionisationsstufen eingeklammert sind, sind jetzt sämtliche Linien der Tabellen mit Termkombinationen identifiziert[1]). Die Termbeziehungen geben in vielen Fällen eine Kontrolle der Wellenlängen. Dabei hat sich ergeben, daß die Unsicherheit der absoluten Wellenlänge einer scharfen Linie meistens weniger als 0,01 Å ist und Multiplettaufspaltungen

[1]) Die Termtabellen werden separat in dieser Zeitschrift publiziert.

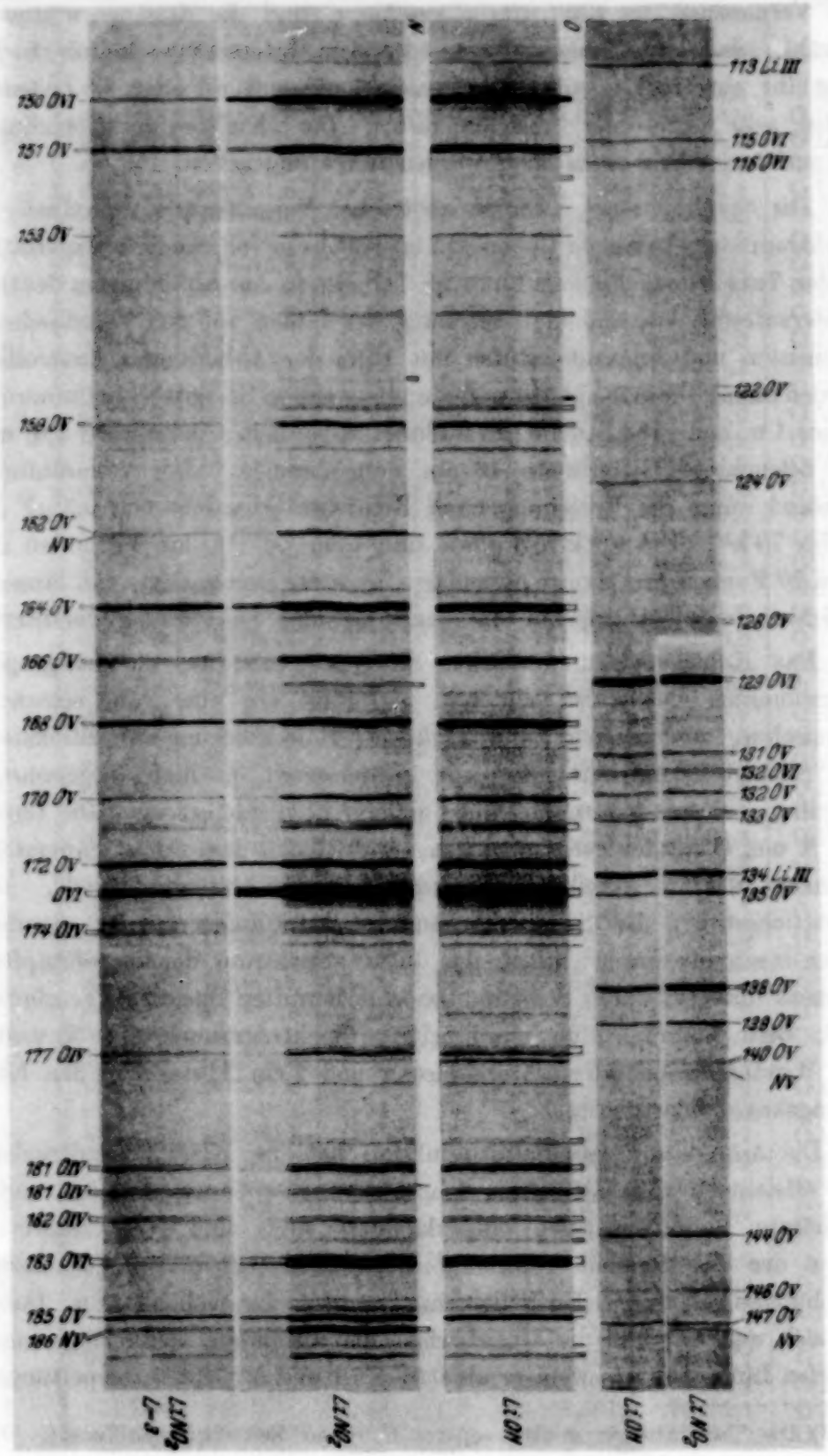

150 OVI
151 OV
153 OV
159 OV
162 OV
NV
164 OV
166 OV
168 OV
170 OV
172 OV
OVI
174 OIV
177 OIV
181 OIV
181 OIV
182 OIV
183 OVI
185 OV
186 NV
113 LiIII
115 OVI
116 OVI
122 OV
124 OV
128 OV
129 OVI
131 OV
132 OVI
132 OV
133 OV
134 LiIII
135 OV
138 OV
139 OV
140 OV
NV
144 OV
146 OV
147 OV
NV
C-7 LiNO2
LiNO2
LiOH
HOLi
LiNO2

Fig. 1.

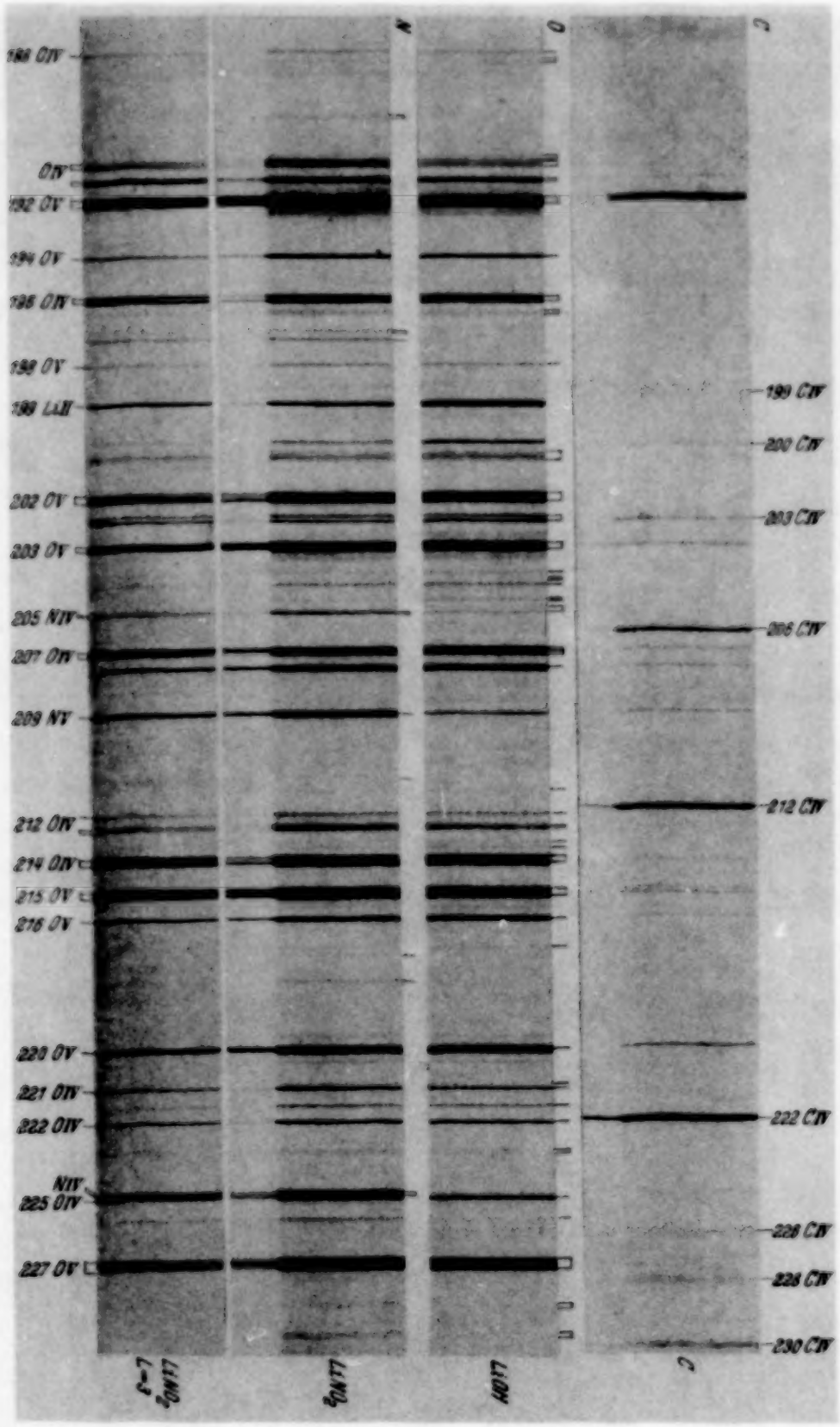

188 OIV
OIV
192 OV
194 OV
196 OIV
199 OV
199 LaII
202 OV
203 OV
205 NIV
207 OIV
209 NV
212 OIV
214 OIV
215 OV
216 OV
220 OV
221 OIV
222 OIV
NIV
225 OIV
227 OV
199 CIV
200 CIV
203 CIV
206 CIV
212 CIV
222 CIV
228 CIV
228 CIV
230 CIV

Fig. 2.

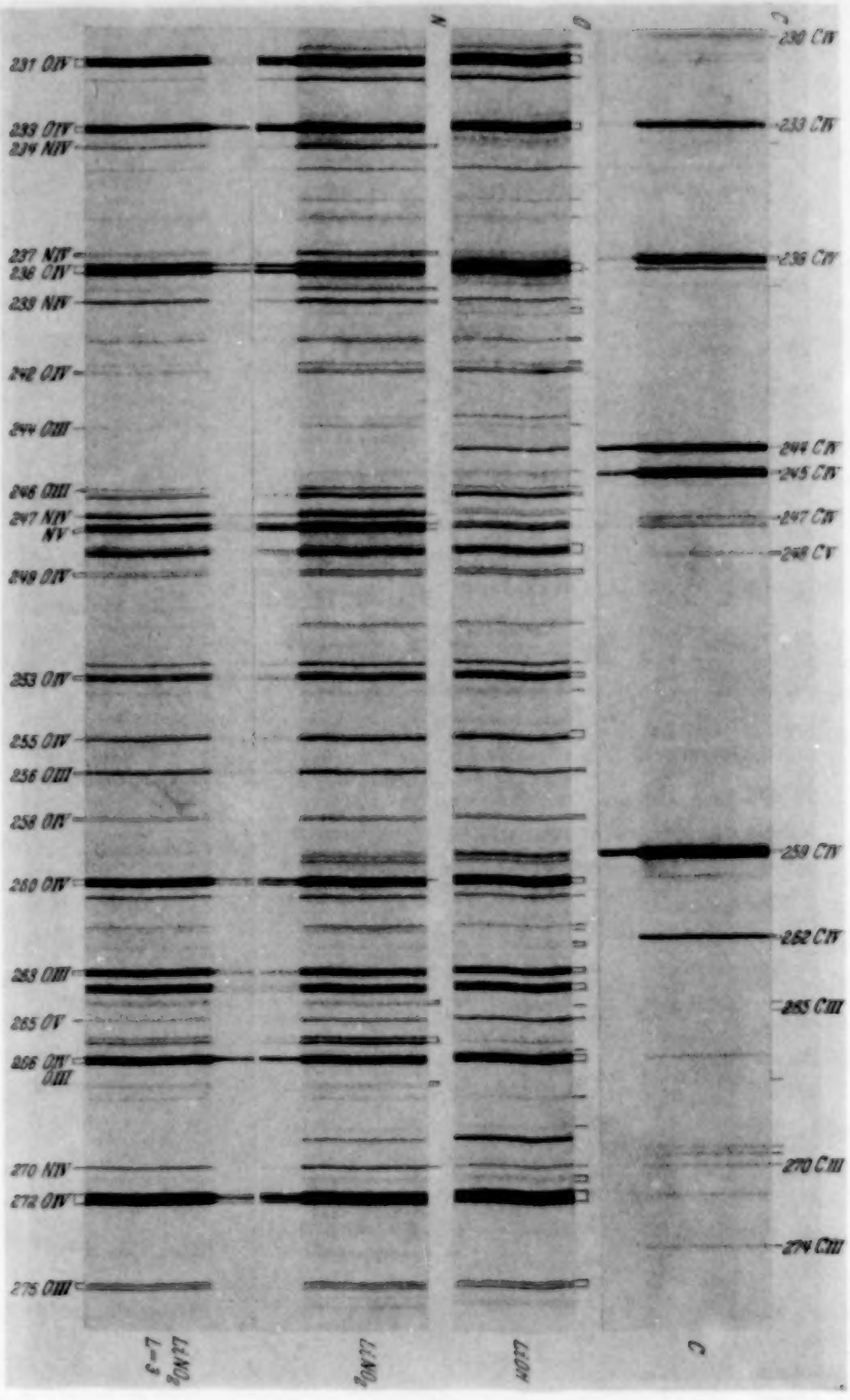

231 OIV
233 OIV
234 NIV
237 NIV
238 OIV
239 NIV
242 OIV
244 OIII
246 OIII
247 NIV
NV
249 OIV
253 OIV
255 OIV
256 OIII
258 OIV
260 OIV
263 OIII
265 OV
266 OIV
OIII
270 NIV
272 OIV
275 OIII
230 CIV
233 CIV
238 CIV
244 CIV
245 CIV
247 CIV
248 CV
259 CIV
262 CIV
265 CIII
270 CIII
274 CIII

Fig. 3.

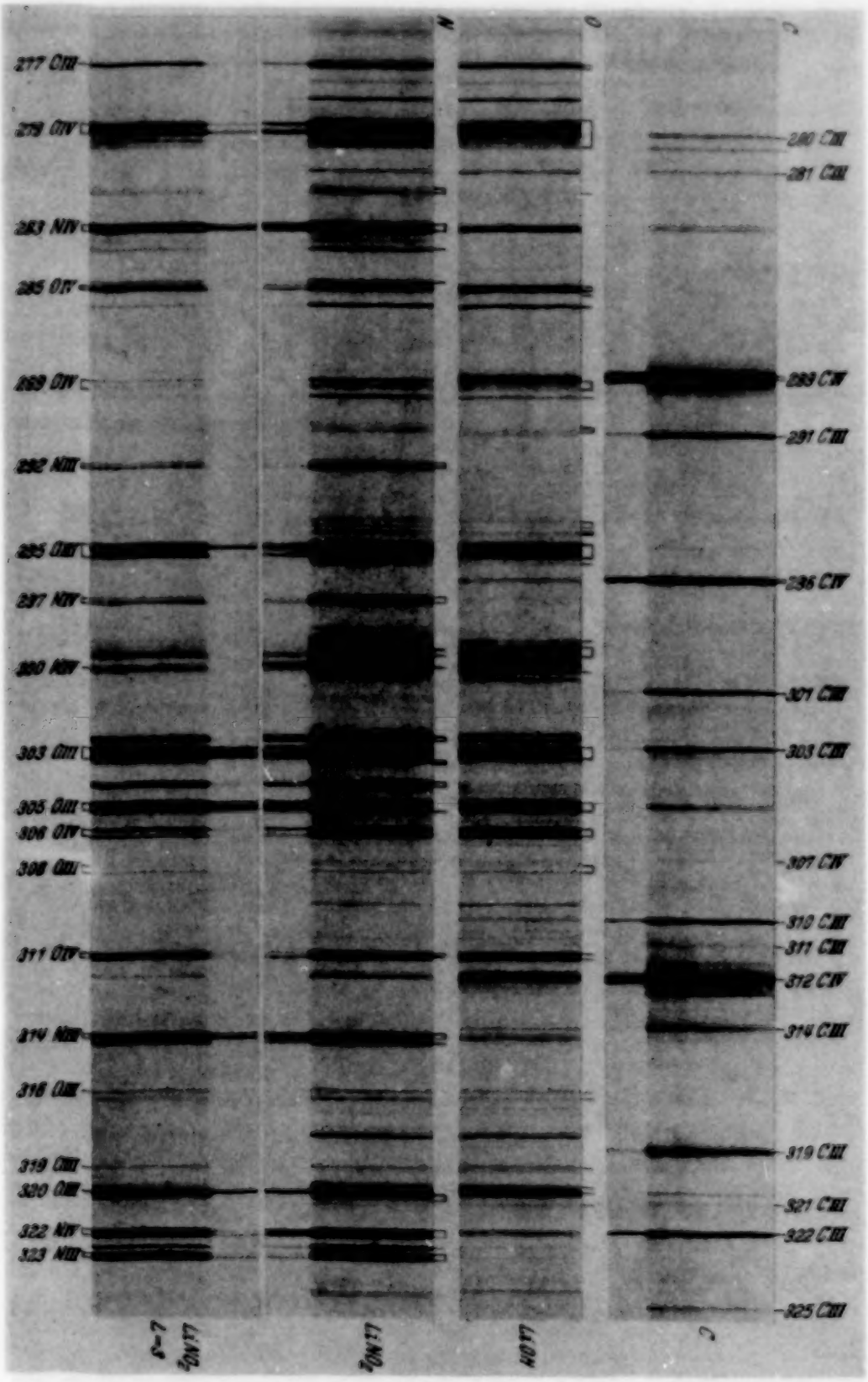

277 OIII
279 OIV
283 NIV
285 OIV
289 OIV
292 NIII
295 OIII
297 NIV
300 NIV
303 OIII
305 OIII
306 OIV
308 OIII
311 OIV
314 NIII
316 OIII
319 OIII
320 OIII
322 NIV
323 NIII
280 CIII
281 CIII
289 CIV
291 CIII
296 CIV
301 CIII
303 CIII
307 CIV
310 CIII
311 CIII
312 CIV
314 CIII
319 CIII
321 CIII
322 CIII
325 CIII

Fig. 4.

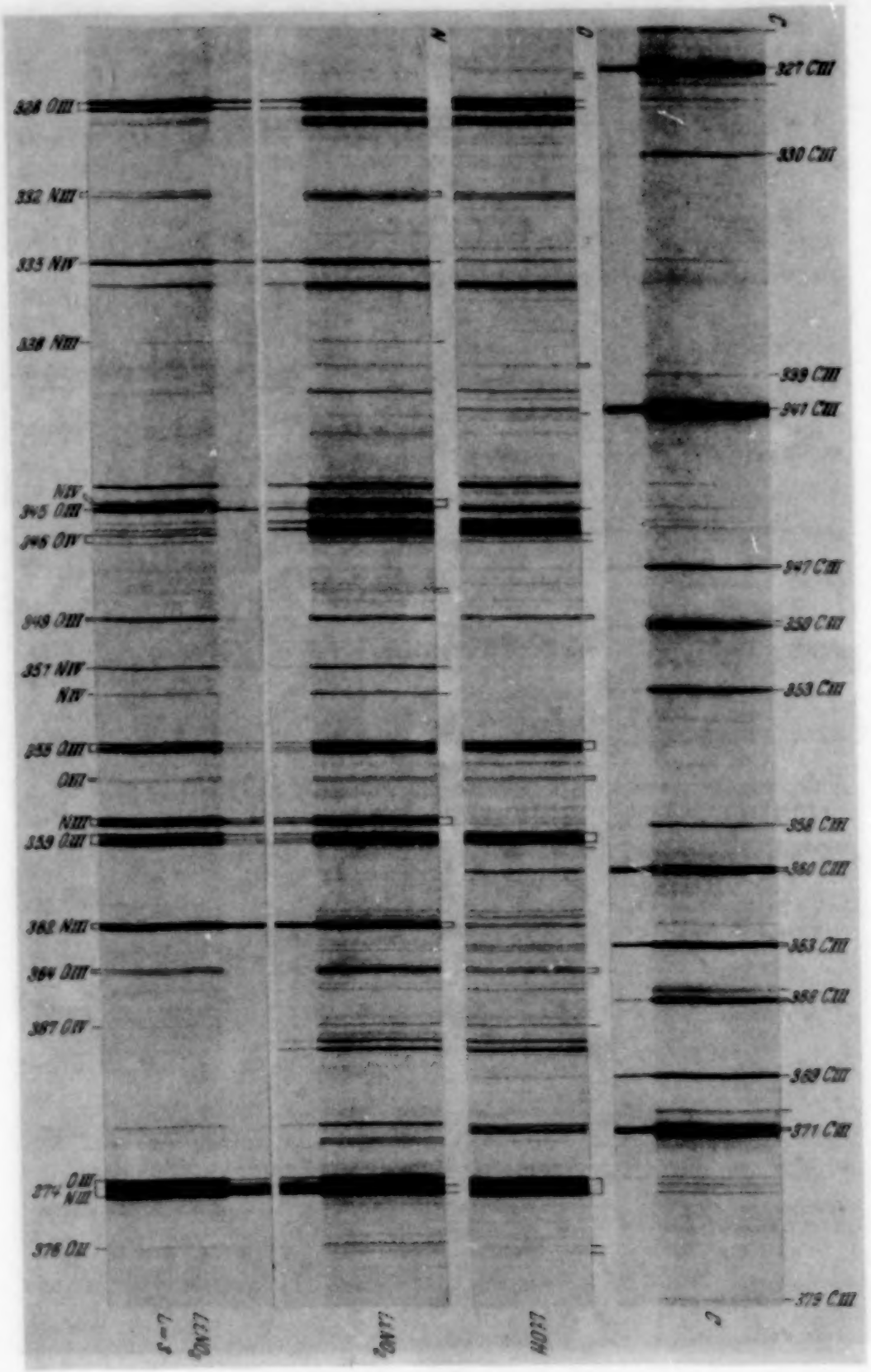

328 OIII
332 NIII
335 NIV
338 NIII
NIV
345 OIII
346 OIV
348 OIII
351 NIV
NIV
355 OIII
OIII
NIII
359 OIII
362 NIII
364 OIII
367 OIV
374 OIII
NIII
376 OIII
327 CIII
330 CIII
339 CIII
347 CIII
347 CIII
350 CIII
353 CIII
358 CIII
360 CIII
363 CIII
366 CIII
369 CIII
371 CIII
379 CIII

Fig. 5.

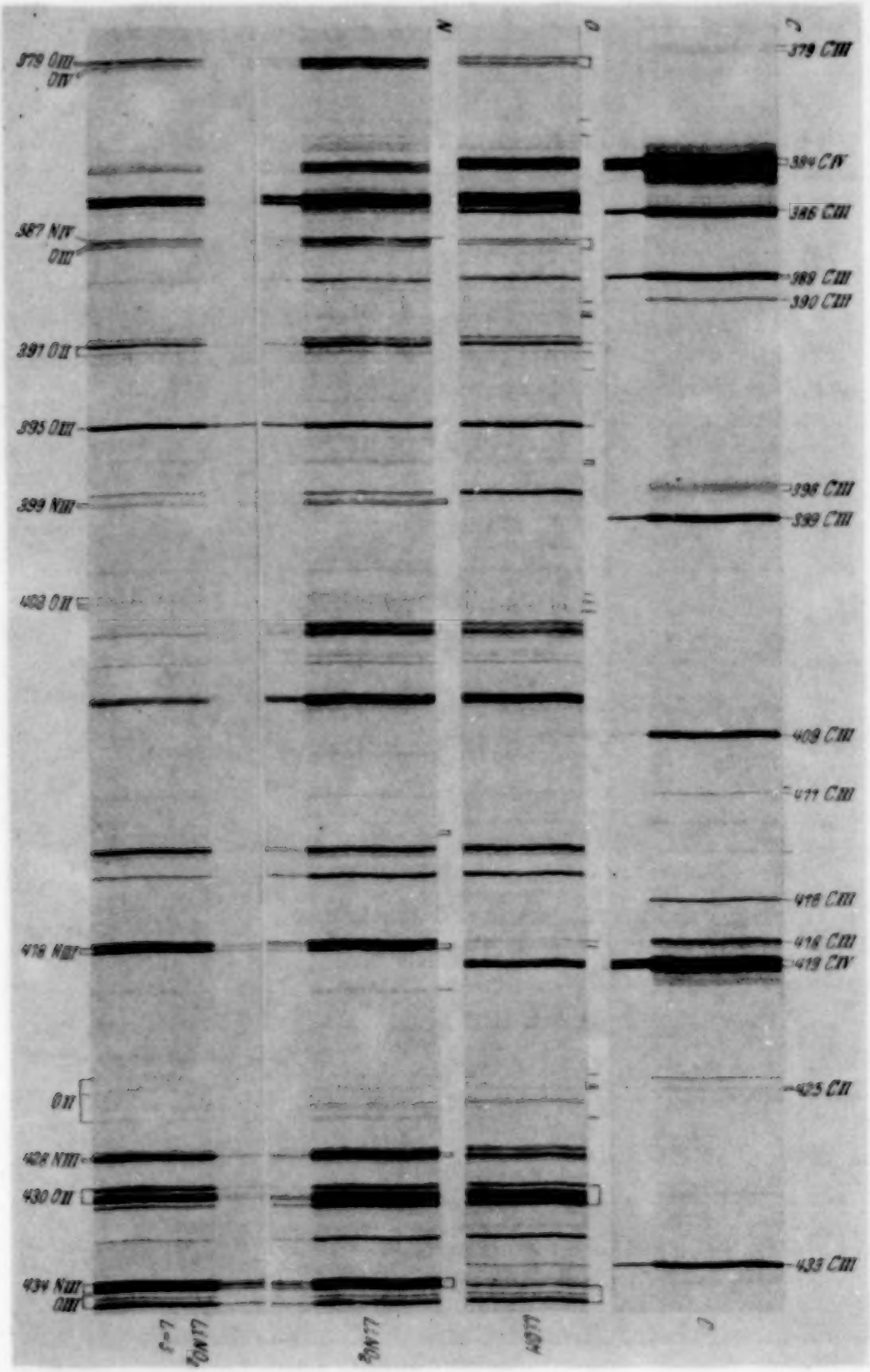

379 OIII
OIV
387 NIV
OIII
397 OII
395 OIII
399 NIII
403 OII
416 NIII
OII
428 NIII
430 OII
434 NIII
OIII
379 CIII
384 CIV
385 CIII
389 CIII
390 CIII
396 CIII
399 CIII
409 CIII
411 CIII
418 CIII
416 CIII
419 CIV
425 CII
433 CIII

Fig. 6.

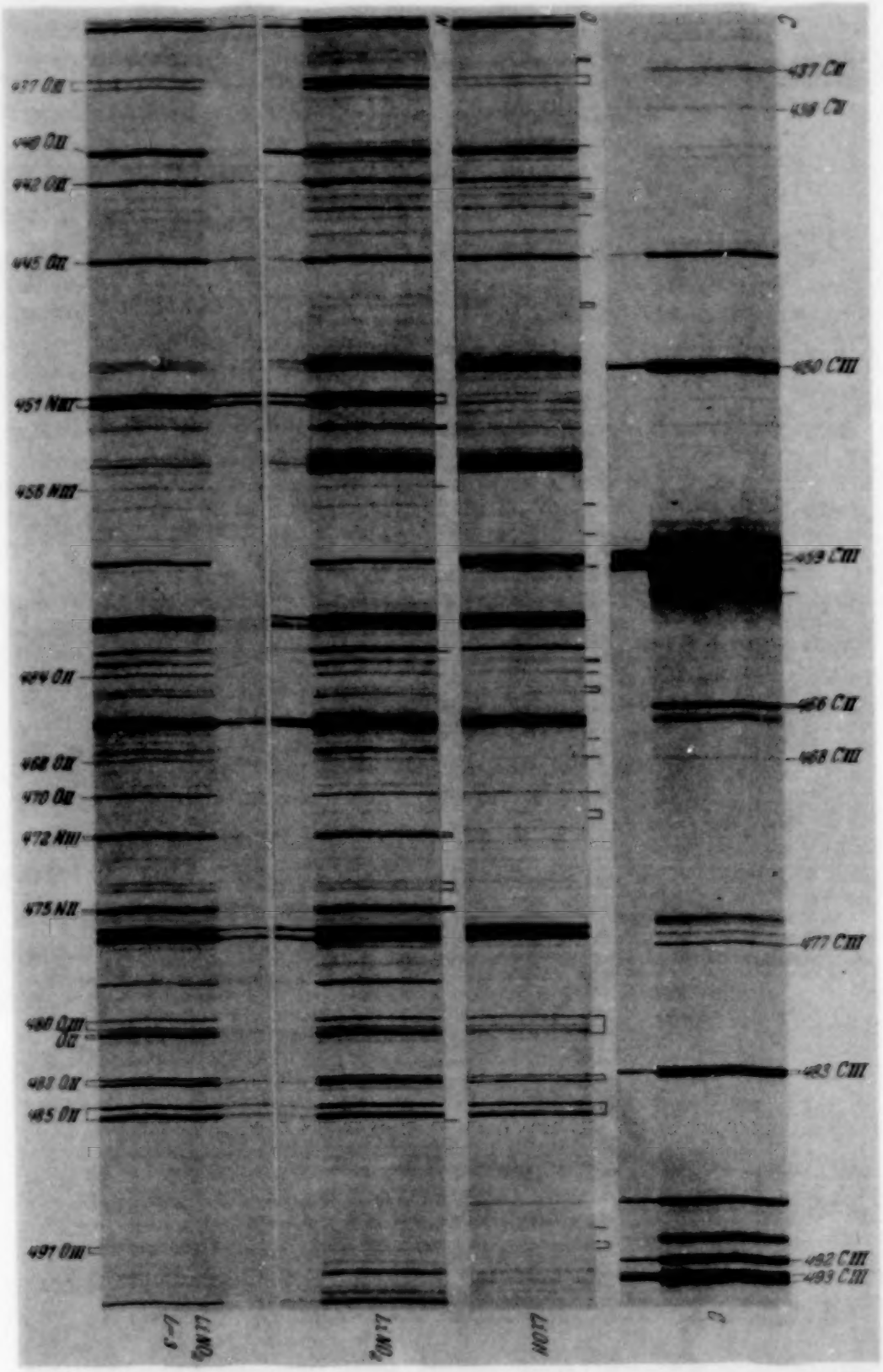

477 OII
445 OII
451 NIII
458 NIII
494 OII
468 OII
470 OII
472 NIII
475 NII
497 OIII
437 CII
450 CIII
459 CIII
466 CII
468 CIII
477 CIII
483 CIII
492 CIII
493 CIII
L1N2
L1N17
L1ON
C

Fig. 7.

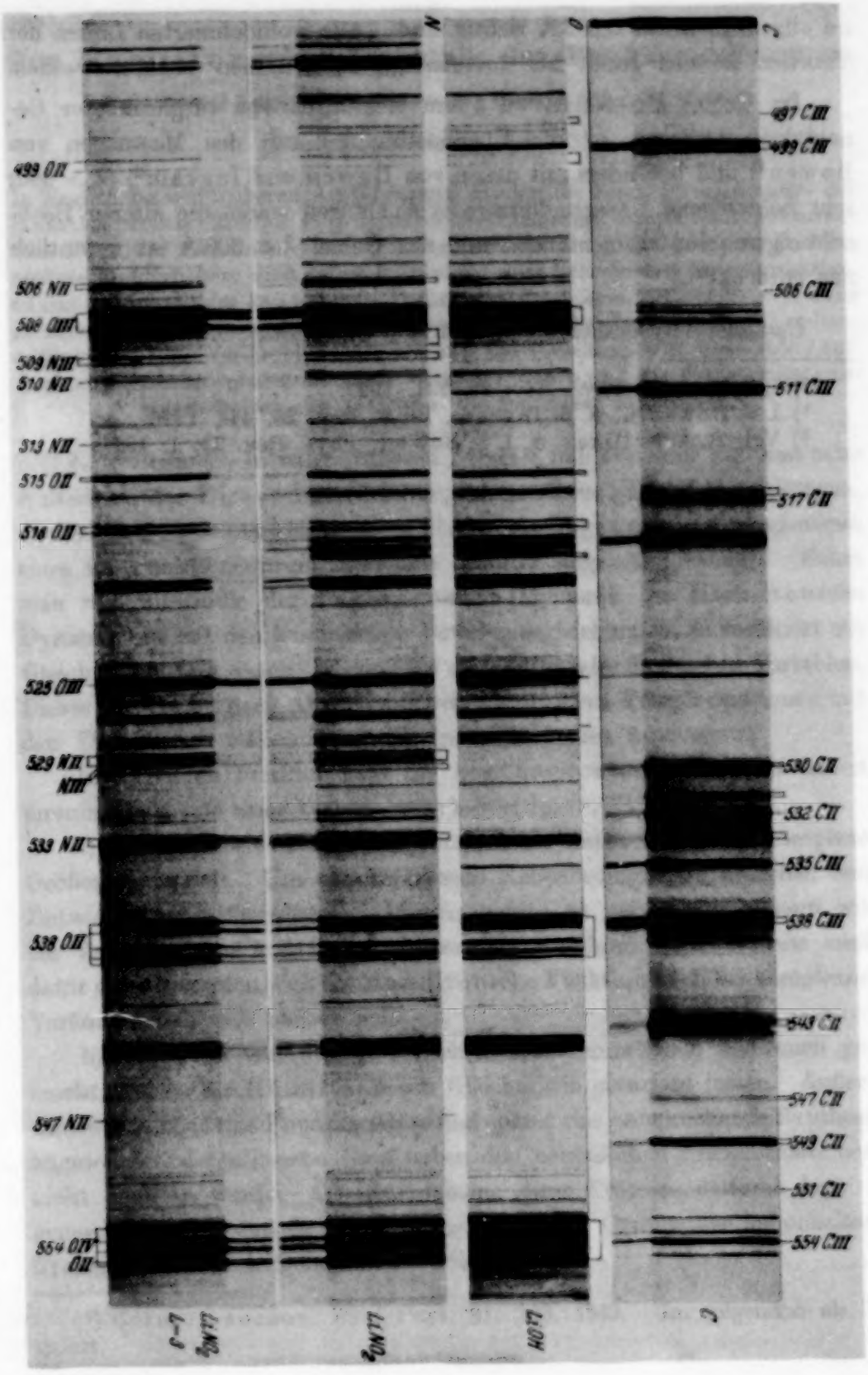

N
O
C
499 OII
506 NII
508 OIII
509 NIII
510 NII
513 NII
515 OII
516 OII
525 OIII
529 NII
NIII
533 NII
538 OII
547 NII
554 OIV
OII
497 CIII
499 CIII
506 CIII
511 CIII
517 CII
530 CII
532 CII
535 CIII
539 CIII
543 CII
547 CII
549 CII
551 CII
554 CIII
C–N
LiNO3
LiNO3
LiOH
C

Fig. 8.

im allgemeinen auf 0,002 Å richtig sind. Alle wohldefinierten Linien der Tabellen können somit als zuverlässige Normallinien benutzt werden.

Im Gebiet $\lambda > 500$ Å, wo ältere Messungen von vergleichbarer Genauigkeit vorliegen, ist die Übereinstimmung mit den Messungen von Bowen[1]) und besonders mit denen von Bowen und Ingram[2]) ($\lambda > 600$) sehr befriedigend. Gegen kürzere Wellenlängen waren die älteren Beobachtungen sehr fragmentarisch und das Gebiet $\lambda < 300$ Å ist wesentlich neu entdeckt[3]).

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Mai 1933.

---

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927.
[2]) I. S. Bowen u. S. B. Ingram, Phys. Rev. **28**, 444, 1926.
[3]) Vgl. R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. **23**, 1, 1924.

Zur Hamiltonschen Dynamik des Funktionenraumes.

Von **Cornel Lanczos** in Lafayette, Indiana (Ver. St. Amer.).

(Eingegangen am 10. Juli 1933.)

In Ergänzung der früheren Ausführungen werden die Realitätsverhältnisse der Hamiltonschen Funktion $H(p, q)$ näher berücksichtigt. Sie muß als Hermitesche Form der Variablen q und p^* eingeführt werden. Die benutzte Fourieranalyse und Synthese wird dadurch selbst zu einer kanonischen Transformation, so daß außerhalb der kanonischen Transformationen kein anderer Prozeß mehr in Anwendung kommt. Das Gleichungssystem wird dabei automatisch selbstadjungiert. Eine Verdopplung der Diracschen Gleichung tritt nicht mehr auf. Auch der Zusammenhang mit dem Wirkungsprinzip und die Transformationseigenschaften der ψ-Größen werden näher untersucht.

1. Einleitung. In einer früheren Arbeit[1]) hat Verfasser auf eine neue Auffassung der Diracschen Gleichung hingewiesen. Die Feldgleichungen, die das Vektorpotential bestimmen, können als Lagrangesche Gleichungen eines im Funktionenraum bewegten Punktes angesehen werden. Führt man nun an Stelle der Lagrangeschen Dynamik die Hamiltonsche Dynamik ein mit den kanonischen Bewegungsgleichungen, so resultiert ein Gleichungssystem erster Ordnung für die verdoppelte Reihe von Variablen. Dieses System ist nach Ausführung von kanonischen Transformationen mit den Diracschen Gleichungen des freien Elektrons äquivalent.

In folgenden Punkten sind die Ausführungen der genannten Arbeit unvollständig und einer Verbesserung bedürftig.

a) Die Variabeln werden ursprünglich als reelle, später als komplexe Größen behandelt. Um einschränkende Nebenbedingungen zwischen den Entwicklungskoeffizienten der Fourieranalyse zu vermeiden, müssen wir die Variabeln von Anfang an als *komplex* einführen. Andererseits muß dafür gesorgt werden, daß die Hamiltonsche Funktion auch bei komplexen Veränderlichen *reell* bleiben soll.

b) Es wurde von den kanonischen Transformationen Gebrauch gemacht, welche die Hamiltonschen Gleichungen invariant lassen. Außerdem wurde aber eine Fourieranalyse und später eine entsprechende Synthese angewendet, deren innerer Sinn neben den kanonischen Transformationen nicht deutlich wurde. Offenbar müssen diese Prozesse dadurch legitim gemacht werden, daß sie selbst in die allgemeine Gruppe der kanonischen Transformationen aufgenommen werden.

---

[1]) Cornel Lanczos, ZS. f. Phys. **81**, 703, 1933. Im folgenden als I. zitiert.

c) Die fundamentale Rolle des *Wirkungsprinzips*, das den Hamiltonschen Gleichungen zugrunde liegt und auch ihre Transformationseigenschaften bedingt, ist nicht genügend zum Vorschein gekommen.

Die vorliegende Arbeit bringt in allen diesen Punkten die erforderlichen Verbesserungen und Ergänzungen.

2. Der Hermitesche Charakter der Hamiltonschen Funktion. Die Lage- und Impulskoordinaten unseres dynamischen Problems sollen von Anfang an *komplexe* Variable sein. Andererseits ist offenbar nur ein *reelles* Wirkungsprinzip sinnvoll. Wir verlangen also, daß die Hamiltonsche Funktion reell sein soll. Sie muß darum außer den q und p auch noch von q^* und p^* abhängen:

$$H = H\,(p, q, p^*, q^*). \tag{1}$$

Die zwei Größen q und q^* können als zwei unabhängige Lagekoordinaten behandelt werden, entsprechend die p und p^* als die dazu gehörigen unabhängigen Impulskoordinaten. Das Wirkungsprinzip der Hamiltonschen Gleichungen kann folgendermaßen geschrieben werden:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} [\sum (p\dot{q} + p^*\dot{q}^*) - H\,(p, q, p^*, q^*)]\,\mathrm{d}t = 0, \tag{2}$$

wobei die vier Reihen von Variablen: p, q, p^*, q^* als unabhängig zu variierende Veränderliche zu gelten haben[1]). (Wir haben der einfacheren Schreibweise halber die Indizes der Variabeln weggelassen.)

In der früheren Arbeit wurden die Hamiltonschen Gleichungen in folgender Form angesetzt [s. Gleichung I (3)]:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{p} &= -\frac{\partial H}{\partial q}, \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

---

[1]) Das Wirkungsprinzip

$$\delta \int (\Sigma\, p\dot{q} - H)\,\mathrm{d}t = 0$$

der Hamiltonschen Gleichungen ist mit dem ursprünglichen Wirkungsprinzip der Lagrangeschen Gleichungen:

$$\delta \int L\,\mathrm{d}t = 0$$

identisch, infolge der Beziehung

$$L = \Sigma\, p\dot{q} - H.$$

Der Unterschied besteht darin, daß im Hamiltonschen Wirkungsprinzip — durch die zweckmäßige Definition von p — die Größen q und p *unabhängig* variiert werden können, obwohl p eigentlich eine Funktion von q und $\dot{q}$ ist.

indem p und q als die Veränderlichen betrachtet wurden. Nun verlangen wir, daß die Überführung der Bewegungsgleichungen I (81) in die Differentialgleichungen I (57) ein „legitimer" Prozeß sei, nämlich eine kanonische Transformation darstellen soll. Die erste Form der Gleichungen bezieht sich auf die Fourierschen Entwicklungskoeffizienten, die zweite auf die Funktionen selbst. Die Fouriersynthese, die hier ausgeführt wurde, bedeutet eine *orthogonale Transformation* im Funktionenraum. Soll eine solche Transformation zu den kanonischen gehören, so müßten sich dabei die Variabeln q und p in *gleicher Weise* transformieren. Das ist jedoch *nicht* der Fall. Bei einer beliebigen Punkttransformation der Variabeln q ist die korrespondierende Transformation der p dadurch charakterisiert, daß die Differentialform $\sum p dq$ in sich selbst übergeführt wird. Für *lineare* Punkttransformationen bedeutet dies, daß p und q sich verhalten wie kovariante und kontravariante Vektorkomponenten. Bedeutet S die Matrix der Transformation der q, so ist die Transformationsmatrix der p gegeben durch $\widetilde{S}^{-1}$. Nun gilt im Fall einer allgemeinen orthogonalen Transformation mit komplexen Koeffizienten:

$$\widetilde{S}^{-1} = S^*. \tag{4}$$

Diese Beziehung zeigt, daß nicht die p wohl aber die p^* sich identisch mit den q transformieren, wenn wir eine Analyse oder Synthese mit Hilfe von orthogonalen Funktionen des komplexen Funktionenraumes ausführen.

Die richtige Form der Bewegungsgleichungen muß demgemäß folgendermaßen angesetzt werden:

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} &= \frac{\partial H}{\partial p}, \\ \dot{p}^* &= -\frac{\partial H}{\partial q^*}. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Die rechte Seite dieser Gleichungen soll nur die Variabeln q und p^* enthalten, also nicht die q^* und p. Dies bedeutet eine ganz bestimmte Forderung an die Hamiltonsche Funktion $H(q, p, q^*, p^*)$.

Wir wissen nämlich, daß infolge der Linearität der Gleichungen die Hamiltonsche Funktion die Variablen q, p, q^*, p^* in *quadratischer* Form enthalten muß. Unsere neue Forderung schränkt den allgemeinen Charakter dieser quadratischen Form ein. Sie hat nämlich zur Folge, daß die Hamiltonsche Funktion als *Hermitesche Form* in bezug auf die Variabeln q, p^* auftreten muß. Und zwar muß sie eine *reelle Hermitesche Form* sein, da das Wirkungsprinzip (2) ein rein reelles sein soll.

Wir haben demzufolge — unter Weglassung des Summenzeichens über die Indizes i, k — die Hamiltonsche Funktion in folgender allgemeinen Form anzusetzen:

$$H = A_{ik} p_i p_i^* + B_{ik} q_i q_k^* + C_{ik} p_i q_k + C_{ik}^* p_i^* q_k^* \tag{6}$$

mit den Bedingungen

$$A_{ik} = A_{ki}^*, \qquad B_{ik} = B_{ki}^*, \tag{7}$$

während die Matrix C_{ik} beliebig sein kann.

Betrachten wir nun das Wirkungsprinzip (2), so erkennen wir, daß nunmehr der *ganze Integrand* eine Hermitesche Form der Variabeln q, p^* ist. Der erste Teil, die Differentialform, kann nämlich durch folgende Form ersetzt werden:

$$\sum (p\dot{q} - q^* \dot{p}^*). \tag{8}$$

Ein Hermitesches Wirkungsprinzip führt nun *immer* zu selbstadjungierten Gleichungen, ohne jede weitere Forderung. Die in der früheren Arbeit hierzu besonders eingeführten Forderungen I (29) werden damit hinfällig. Wohl aber müssen wir bedenken, daß die *Zuordnung* der Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{q} - \frac{\partial H}{\partial p} &= 0, \\ -\dot{p}^* - \frac{\partial H}{\partial q^*} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

nicht im Sinne der früheren Arbeit zu erfolgen hat, da die erste Gleichung der Variation von p, die zweite der Variation von q entspricht. Der Greensche Satz erscheint darum in etwas modifizierter Form und der Erhaltungssatz muß folgende Fassung erhalten:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \sum (pq - q^* p^*) = 0. \tag{10}$$

In der Tat, der Hermitesche Charakter von H in q, p^* bedingt folgende Gleichung:

$$\sum \left(\frac{\partial H}{\partial q^*} q^* + \frac{\partial H}{\partial p} p \right) = H, \tag{11}$$

und so ergeben die Gleichungen (9):

$$\sum (p\dot{q} - q^* \dot{p}^*) = H. \tag{12}$$

Bilden wir die komplex konjugierte Gleichung, wobei die rechte Seite unverändert bleibt, da H reell ist, so ergibt die Differenz der zwei Gleichungen unmittelbar den Erhaltungssatz (10) [1]).

[1]) Wir haben überall die *reelle* Zeit t als unabhängige Veränderliche vorausgesetzt, nicht die mit i multiplizierte Zeit, die sich später von selbst einstellen wird.

3. Die selbstkonjugierte Form der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen. Für die Diracsche Gleichung haben wir zwei Paare von q- und p-Variabeln anzunehmen: q_1, q_2, p_1^*, p_2^*. Fassen wir dieselben zu den Funktionen $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ zusammen, so ergibt sich der Erhaltungssatz nicht in der Form I (37), sondern in folgender Form:

$$\int (\psi_1 \psi_3^* + \psi_2 \psi_4^* - \psi_3 \psi_1^* - \psi_4 \psi_2^*)\, \mathrm{d}\tau = \text{const} \tag{13}$$

($\mathrm{d}\tau$ = Volumenelement). Der übliche Erhaltungssatz der Diracschen Gleichung lautet hingegen:

$$\int (\psi_1 \psi_1^* + \psi_2 \psi_2^* + \psi_3 \psi_3^* + \psi_4 \psi_4^*)\, \mathrm{d}\tau = \text{const}. \tag{14}$$

Hier ist jede Funktion mit dem *eigenen* komplexen Wert multipliziert. Offenbar könnte der Erhaltungssatz (10) die Gleichung (14) zur Folge haben, wenn folgende Beziehung möglich wäre:

$$p = \pm i q^*, \quad p^* = \mp i q. \tag{15}$$

Diese Beziehung verlangt, daß *die konjugierten Impulse* — abgesehen vom Faktor i — jeweils *mit dem komplex konjugierten Wert der korrespondierenden Lagekoordinate identisch sein sollen.* Wir fragen, ob durch eine kanonische Transformation die Beziehung (15) hergestellt werden kann. Dies ist in der Tat möglich.

Die Definition einer kanonischen Transformation ist, daß die Differentialform $\sum p\,dq$ durch die Transformation in die entsprechende neue Form übergehen soll, vermehrt um ein vollständiges Differential:

$$\sum p\, \mathrm{d}q = \sum p'\, \mathrm{d}q' + \mathrm{d}S. \tag{16}$$

Hier ist S als Funktion der alten und neuen Lagekoordinaten q, q' zu betrachten. Die Summe $\sum p\,\mathrm{d}q$ ist in unserem Fall in der Form

$$\sum (p\,\mathrm{d}q + p^*\,\mathrm{d}q^*)$$

zu schreiben, da wir gesagt haben, daß die q^* und p^* als eine unabhängige zweite Reihe von Variabeln zu betrachten sind.

Bequemer noch zur Aufstellung von Transformationsformeln ist die symmetrischere Definition.

$$\sum (p\,\mathrm{d}q - q\,\mathrm{d}p) = \sum (p'\,\mathrm{d}q' - q'\,\mathrm{d}p') + \mathrm{d}S, \tag{17}$$

wo S als Funktion der neuen Fariabeln p', q' zu gelten hat[1]).

[1]) Im Falle *linearer* Transformationen, die uns ja hier allein interessieren, *verschwindet* notwendigerweise diese Funktion S; [nicht aber die Funktion S der Formel (16)].

Mit Hilfe dieser Formel läßt sich leicht beweisen, daß die folgende Transformation:

$$\left.\begin{aligned} q_1' &= \alpha q_1 + \beta p_2, & q_2' &= \alpha q_2 + \beta p_1, \\ p_2' &= \gamma q_1 + \delta p_2, & p_1' &= \gamma q_2 + \delta p_1 \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

eine kanonische ist, falls die Determinantenbedingung

$$\alpha\delta - \beta\gamma = 1 \tag{18'}$$

erfüllt ist. Wir identifizieren nun q_1 mit irgendeiner der Koordinaten q, q_2 mit dem entsprechenden q^*, ferner p_1 mit dem konjugierten p, p_2 mit p^* und betrachten folgende Transformation, die unter die Gruppe (18) fällt:

$$\left.\begin{aligned} \bar{q}_1 &= \frac{q - ip^*}{\sqrt{2}}, & \bar{p}_1 &= \frac{p - iq^*}{\sqrt{2}}, \\ \bar{q}_2 &= \frac{q^* - ip}{\sqrt{2}}, & \bar{p}_2 &= \frac{p^* - iq}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Wir erkennen, daß für die neuen Variablen $\bar{p}, \bar{q}$ folgende Beziehung gilt:

$$\left.\begin{aligned} \bar{p}_1 &= -i\bar{q}_1^*, \\ \bar{p}_2 &= -i\bar{q}_2^*. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Durch die Transformation (19) wird die ursprünglich *doppelte* Reihe von m Lagekoordinaten q, q^* in eine *einheitliche* Reihe von $2m$ neuen Lagekoordinaten $\bar{q}$ übergeführt, zwischen denen keinerlei Beziehungen bestehen ($\bar{q}_2$ ist *nicht* gleich $\bar{q}^*$). Demgegenüber sind die neuen konjugierten *Impulse* nicht unabhängig von den Lagekoordinaten, sondern mit ihnen durch die einfache Beziehung

$$\bar{p} = -i\bar{q}^* \tag{21}$$

verbunden. Die Hamiltonsche Funktion (1) ist nicht mehr als Funktion von vier Reihen von Variabeln zu betrachten, sondern nur noch von *zwei* Reihen:

$$H = H(q, q^*), \tag{22}$$

wobei die q^* gleichzeitig die Variabeln ip repräsentieren.

Die kanonischen Bewegungsgleichungen (3) lauten in den neuen Variabeln:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dq}{i\,dt} &= \frac{\partial H}{\partial q^*}, \\ -\frac{dq^*}{i\,dt} &= \frac{\partial H}{\partial q}. \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Da aber H eine *reelle* Funktion ist, wird die zweite Gleichung *überflüssig*. Sie läßt sich nämlich aus der ersten Gleichung gewinnen, wenn überall i durch $-i$ ersetzt wird. Es drückt also die *einzige* Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}q}{i\,\mathrm{d}t} = \frac{\partial H(q, q^*)}{\partial q^*}, \tag{24}$$

schon das *gesamte* System von kanonischen Gleichungen aus. Die ursprünglich *doppelte* Reihe von kanonischen Gleichungen (3) wird durch eine *einzige* homogene Reihe ersetzt. Die zwei Reihen von konjugierten kanonischen Gleichungen Hamiltons werden in einer einzigen Gleichung komplex zusammengefaßt.

Führen wir

$$it = \tau \tag{25}$$

als neue Variable ein und bezeichnen die Differentiation nach τ mit einem Punkt, so läßt sich die Gleichung (24) in folgender Form schreiben:

$$\dot{q} = \frac{\partial H}{\partial q^*}. \tag{26}$$

Wir wollen jedoch an der reellen Zeit auch weiter festhalten und auch weiter den Punkt für die Differentiation nach t benutzen.

Es scheint zweckmäßig, diese neue Form (24) der kanonischen Gleichungen als die „selbstkonjugierte Form" zu bezeichnen, da in ihr die dynamisch konjugierten Variablen p (vom Faktor $-i$ abgesehen), mit den Variablen selbst identisch werden, unter Ersetzung von i durch $-i$. Diese Beziehung ist ganz analog zu den „selbstadjungierten" Differentialgleichungen.

Das Wirkungsprinzip der Gleichungen (24) lautet:

$$\delta \int [-i \sum q^* \dot{q} - H(q, q^*)]\,\mathrm{d}t = 0. \tag{27}$$

Die kanonischen Transformationen, welche die selbstkonjugierten Gleichungen (24) in sich überführen, werden durch folgende Gleichung bestimmt:

$$\sum q^*\,\mathrm{d}q = \sum q'^*\,\mathrm{d}q' + \mathrm{d}S. \tag{28}$$

Ein Spezialfall dieser Transformationen ist $S = 0$. Dann wird

$$\sum q^*\,\mathrm{d}q = \sum q'^*\,\mathrm{d}q'. \tag{29}$$

Das bedeutet im Raum der komplexen q-Variablen eine solche lineare Transformation, bei der die Hermitesche „Einheitsform"

$$\sum_i u_i v_i^* \tag{30}$$

in sich übergeführt wird. In geometrischer Interpretation heißt das eine beliebige *Drehung* des Achsenkreuzes. Die orthogonalen Transformationen des komplexen Funktionenraumes lassen also die selbstkonjugierte Form der kanonischen Bewegungsgleichungen invariant.

Das Arbeiten mit der selbstkonjugierten Form der Hamiltonschen Gleichungen bedeutet keine Einschränkung der Allgemeinheit. Man kann mit Hilfe der Transformation (19) von den allgemeinen p, q-Koordinaten immer zu den selbstkonjugierten Koordinaten übergehen, während man umgekehrt mit Hilfe der Transformation:

$$\left.\begin{aligned} q &= \frac{\bar{q}_1 + \bar{q}_2^*}{\sqrt{2}}, \\ p &= i\,\frac{\bar{q}_2 - \bar{q}_1^*}{\sqrt{2}} \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

an Stelle der selbstkonjugierten Variablen $\bar{q}, \bar{q}^*$ jederzeit die allgemeinen p, q-Variable einführen kann[1]).

Ist die Hamiltonsche Funktion $H(q, q^*)$ eine Hermitesche Form der q, so werden die Bewegungsgleichungen (24) die q *allein* enthalten, ohne die q^*. Gleichzeitig wird dieses Gleichungssystem, da es dem Hermiteschen Wirkungsprinzip (27) entspringt, zu einem *selbstadjungierten*. In Analogie zu (12) erhalten wir:

$$-i \sum q^* \dot{q} = H \tag{32}$$

und indem wir i zu $-i$ verwandeln:

$$i \sum q \dot{q}^* = H. \tag{32a}$$

Die Differenz ergibt den Erhaltungssatz (10) nunmehr in folgender Form:

$$\sum q^* q = \text{const} \tag{33}$$

---

[1]) Die folgende kanonische Transformation

$$q = \frac{\bar{q} + i\,\bar{p}}{\sqrt{2}}$$

$$p = \frac{i\,\bar{q} + \bar{p}}{\sqrt{2}}$$

zeigt, daß wir von den selbstkonjugierten Variablen $\bar{q}$, $-i\,\bar{q}^*$ unmittelbar zu *rein reellen* Variablen übergehen können, indem wir den Real- bzw. Imaginärteil von $\bar{q}^*$ als neue q- bzw. p-Variable einführen; (dividiert durch $\sqrt{2}$). Umgekehrt werden die reellen q-, p-Variablen durch die komplexe Zusammenfassung

$$\bar{q} = \frac{q - i\,p}{\sqrt{2}}$$

in selbstkonjugierte Variable übergeführt.

in voller Übereinstimmung mit dem Erhaltungssatz (14) der Diracschen Theorie.

4. Die Ableitung der Diracschen Gleichungen. Die in Kap. 8 der früheren Arbeit gegebene Ableitung der Diracschen Gleichung ist nicht stichhaltig, da die benutzte Hamiltonsche Funktion dem komplexen Charakter der Variablen nicht gerecht wurde. Sie ist in der Gleichung I (64) als quadratische Form der q und p eingeführt worden, nicht als Hermitesche Form der q und p^*. Wir wollen hier die aus diesem Grunde notwendigen Modifikationen der Ableitung nachholen.

Wir fassen vorerst die vier Gleichungen des Vektorpotentials in zwei komplexe Gleichungen zusammen, indem wir an Stelle der vier reellen Komponenten $\varphi_x, \varphi_y, \varphi_z, \varphi_t$ die folgenden komplexen Kombinationen einführen:

$$\varphi_x + i\varphi_y = u, \qquad \varphi_z + i\varphi_t = v, \tag{34}$$

und die Feldgleichungen des Vektorpotentials, ergänzt um das „Massenglied", in folgender Form hinschreiben (die Lichtgeschwindigkeit sei auf 1 normiert):

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \Delta u + \sigma^2 u &= 0, \\ -\left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \Delta v + \sigma^2 v\right) &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

Dieses selbstadjungierte Gleichungssystem läßt sich aus einem Wirkungsprinzip ableiten. Wir wissen nämlich, daß jede selbstadjungierte Gleichung

$$D(u) = 0\ , \tag{36}$$

aus dem folgenden Hermiteschen Wirkungsprinzip erzeugt werden kann:

$$\delta \int u^* D(u)\, \mathrm{d}\bar{\tau} = 0, \tag{37}$$

$\mathrm{d}\bar{\tau}$ bedeutet das Volumenelement der betreffenden Mannigfaltigkeit. In unserem Fall haben wir nach Raum und Zeit zu integrieren. Wir führen erst die räumliche Integration aus und haben zu diesem Zweck folgende Funktion zu bilden:

$$L = \int \left[u^* \left(\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - \Delta u + \sigma^2 u\right) - v^* \left(\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} - \Delta v + \sigma^2 v\right)\right] \mathrm{d}x\, \mathrm{d}y\, \mathrm{d}z. \tag{38}$$

L ist die Lagrangesche Funktion unseres dynamischen Problems, da das Wirkungsprinzip (37) nunmehr folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$\delta \int L\, \mathrm{d}t = 0. \tag{39}$$

In der Hermiteschen Funktion (38) können wir eine Fouriersche Analyse mit Hilfe der Funktionen e^{imx}, e^{iny}, e^{isz} durchführen, im selben Sinne, wie wir sie in I des öftern in Anwendung gebracht haben. Das ergibt die Lagrangesche Funktion in folgender Form:

$$L = \sum [q_1^* \ddot{q}_1 - q_2^* \ddot{q}_2 + (m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2)(q_1 q_1^* - q_2 q_2^*)]. \tag{40}$$

Durch partielle Integration kann der erste Teil umgeformt werden in

$$-\dot{q}_1^* \dot{q}_1 + \dot{q}_2^* \dot{q}_2, \tag{41}$$

so daß nunmehr die „kinetische Energie" unseres Problems, unter Weglassung des Summenzeichens, folgende Form bekommt:

$$T = \dot{q}_2 \dot{q}_2^* - \dot{q}_1 \dot{q}_1^*, \tag{42}$$

während die „potentielle Energie" wird:

$$V = (m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2)(q_2 q_2^* - q_1 q_1^*). \tag{43}$$

Schließlich erscheint die Hamiltonsche Funktion $H = T + V$ in folgender Form:

$$H = p_2 p_2^* - p_1 p_1^* + (m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2)(q_2 q_2^* - q_1 q_1^*). \tag{44}$$

Die Feldgleichungen, die wir zugrunde legten, sind relativistisch invariant, das Wirkungsprinzip jedoch, aus dem wir sie ableiten, teilt diese Eigenschaft nicht. Die „Länge" eines Vektors wäre relativistisch $\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \varphi_z^2 - \varphi_t^2$, während in unserem Wirkungsprinzip die Kombination $\varphi_x^2 + \varphi_y^2 - \varphi_z^2 - \varphi_t^2$ auftritt. Diese Merkwürdigkeit findet ihren Grund darin, daß das relativistisch invariante Wirkungsprinzip nicht hermitesch ist, während diese Eigenschaft zur Ableitung der wellenmechanischen Gleichungen erforderlich zu sein scheint. Der tiefere Zusammenhang der beiden Wirkungsprinzipien ist noch problematisch und muß in späteren Untersuchungen geklärt werden[1]).

Unser Endziel ist, zu den selbstkonjugierten Variablen $\bar{q}, \bar{q}^*$ zu gelangen, auf Grund der Transformation (31). Die Form dieser Transformation zeigt uns, daß eine Hermitesche Form der ursprünglichen Variablen q, p^* in den neuen Variablen $\bar{q}$ nicht mehr notwendigerweise hermitesch ist. So wird z. B. weder die Kombination $q q^*$ noch $p p^*$ in Hermitesche Ausdrücke umtransformiert, wohl aber ihre *Summe*:

$$q q^* + p p^* = \bar{q}_1 \bar{q}_1^* + \bar{q}_2 \bar{q}_2^*. \tag{45}$$

Nun können wir durch eine kanonische Transformation leicht erreichen, daß der Koeffizient von qq^* und pp^* derselbe werden soll. Die Hamiltonsche Funktion erscheint dann in folgender Form:

$$A(p_2 p_2^* + q_2 q_2^* - p_1 p_1^* - q_1 q_1^*). \tag{46}$$

[1]) Vgl. hierzu den *Nachtrag* am Schluß der Arbeit.

Der Koeffizient A ist jedoch hier *irrational*. Er muß nämlich folgender Bedingung gehorchen:

$$A^2 = m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2. \tag{47}$$

Da wir zur Überführung der kanonischen Gleichungen in Differentialgleichungen nur *rationale* Koeffizienten der Hamiltonschen Funktion zulassen können, müssen wir noch weitere Transformationen ausführen.

Vor allem führen wir eine einfache Punkttransformation der beiden Lagekoordinaten q_1, q_2 aus. Die Determinante dieser Transformation sei 1. Die entsprechende Transformation der p ist dadurch charakterisiert, daß $-p_2, p_1$ dieselbe Transformation befolgt wie q_1, q_2. Das Resultat dieser Transformation ist folgende Form:

$$\left.\begin{aligned} &A'\,q_2\,q_2^* - B'\,q_1\,q_1^* + C\,q_1\,q_2^* + C^*\,q_2\,q_1^* \\ &-(A'\,p_1\,p_1^* - B'\,p_2\,p_2^* - C\,p_2\,p_1^* - C^*\,p_1\,p_2^*) \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

mit den reellen Koeffizienten A', B', während C komplex sein kann. Zwischen den drei Koeffizienten dieser Form muß folgende Determinantenbedingung erfüllt sein:

$$A'\,B' + CC^* = A^2. \tag{49}$$

Nun führen wir eine neue kanonische Transformation aus von der Form (18), die wir noch dahin spezialisieren, daß ihre Koeffizienten folgende Bedingungen erfüllen sollen:

$$\alpha = \delta^*, \quad \beta = -\gamma^*. \tag{50}$$

Dann wird die Form

$$q_1\,q_2^* + p_2\,p_1^* \tag{51}$$

durch die Transformation nicht geändert. Der übrige Teil von (48) transformiert sich folgendermaßen:

$$\left.\begin{aligned} &A'\,[a\,(q_2\,q_2^* - p_1\,p_1^*) + b\,q_2\,p_1^* + b^*\,q_2^*\,p_1] \\ &-B'\,[a\,(q_1\,q_1^* - p_2\,p_2^*) + b\,q_1\,p_2^* + b^*\,q_1^*\,p_2]. \end{aligned}\right\} \tag{52}$$

Die zwei Koeffizienten a und b, von denen a notwendigerweise reell sein muß, haben folgende Bedingung zu erfüllen:

$$a^2 + bb^* = 1. \tag{53}$$

Wir wählen nun b reell, fernerhin $B' = A'$. Die resultierende Hamiltonsche Funktion wird nunmehr:

$$\left.\begin{aligned} H = \;& \alpha\,(q_2\,q_2^* + p_2\,p_2^* - q_1\,q_1^* - p_1\,p_1^*) \\ &+ \beta\,(q_2\,p_1^* - q_1\,p_2^* + q_2^*\,p_1 - q_1^*\,p_2) \\ &+ (\gamma + i\,\delta)\,(q_1\,q_2^* + p_2\,p_1^*) \\ &+ (\gamma - i\,\delta)\,(q_1^*\,q_2 + p_2^*\,p_1), \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

mit der Bedingung:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 + \delta^2 = m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2, \tag{55}$$

die wir lösen können durch

$$\alpha = s, \quad \beta = \sigma, \quad \gamma = m, \quad \delta = -n. \tag{56}$$

Wir gehen jetzt durch die Transformation (31) zu den selbstkonjugierten Variablen über, wobei infolge q_1, p_1 zwei Lagekoordinaten $\bar{q}_1, \bar{q}_3$, infolge q_2, p_2 zwei weitere Lagekoordinaten $\bar{q}_2, \bar{q}_4$ entstehen. Auf Grund der Transformationsformeln beweisen wir leicht folgende Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} q_1 p_2^* - q_2 p_1^* &= i\,(\bar{q}_2 \bar{q}_3^* - \bar{q}_1 \bar{q}_4^*), \\ q_1 q_2^* + p_2 p_1^* &= \bar{q}_1 \bar{q}_2^* + \bar{q}_3^* \bar{q}_4. \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

Ersetzen wir noch, um zu symmetrischeren Formeln zu gelangen, q_3 durch $-q_3$, was eine erlaubte Transformation ist, so wird unter Berücksichtigung von (45) die resultierende Hamiltonsche Funktion schließlich, indem wir den Strich über den selbstkonjugierten Variablen wieder weglassen:

$$\left.\begin{aligned} H = {} & s\,(q_2 q_2^* - q_1 q_1^* + q_4 q_4^* - q_3 q_3^*) \\ & + (m - i\,n)\,(q_1 q_2^* - q_4 q_3^*) \\ & + (m + i\,n)\,(q_2 q_1^* - q_3 q_4^*) \\ & + i\,\sigma\,(q_1 q_4^* + q_2 q_3^* - q_3 q_2^* - q_4 q_1^*). \end{aligned}\right\} \tag{58}$$

Die Anwendung der Bewegungsgleichungen (24) ergibt die Diracschen Gleichungen, und zwar, von geringfügigen Modifikationen abgesehen, in derselben Form, wie sie schon in I (81) und nach Überführung in eine Differentialgleichung als das System I (57) aufgetreten sind. Die vier Lagekoordinaten $q_1 \dots q_4$ entsprechen den vier Diracschen ψ-Funktionen $\psi_1 \dots \psi_4$.

5. Die Ableitung der Maxwellschen Gleichungen. Durch die nahe Verwandtschaft, die die Diracschen Gleichungen mit den Maxwellschen haben, kann man die Frage aufwerfen, ob nicht auch die Maxwellschen Gleichungen ableitbar sind als Hamiltonsche Bewegungsgleichungen, gekoppelt mit dem vierdimensionalen Vektorpotential. Da in diesem Vektorpotential das „Massenglied" fehlt, setzen wir $\sigma = 0$. Ferner betrachten wir in Gleichung (48) C als reelle Konstante, setzen also auch $\delta = 0$. Der Unterschied in der ferneren Ableitung ist nur, daß wir in der Transformation (18) die p-Variablen durch p^* ersetzen, so daß an Stelle der Form (51) jetzt die Form

$$q_1 q_2^* + p_1 p_2^* \tag{59}$$

unverändert bleibt. Da aber $C = C^*$ ist, bleibt auch diesmal der zweite Teil von (48) durch die Transformation unberührt. Der Unterschied ist nur der Faktor von β, der nun folgendermaßen lautet:

$$q_2 p_1 - q_1 p_2 + q_3^* p_1^* - q_1^* p_2^*. \tag{60}$$

Nach Ausführung der Transformation (31) und Ersetzung von q_3 durch $-q_3$ wird daraus:

$$i(\bar{q}_1 \bar{q}_2^* - \bar{q}_2 \bar{q}_1^* - \bar{q}_3 \bar{q}_4^* + \bar{q}_4 q_3^*). \tag{61}$$

Die Bedingung (55) lautet jetzt:

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = m^2 + n^2 + s^2, \tag{62}$$

die wir lösen durch

$$\alpha = s, \quad \beta = -n, \quad \gamma = m. \tag{63}$$

Die resultierende Hamiltonsche Funktion wird also jetzt an Stelle von (58):

$$\left.\begin{aligned} H = \quad & s(q_2 q_2^* - q_1 q_1^* + q_4 q_4^* - q_3 q_3^*) \\ & + m(q_1 q_2^* + q_2 q_1^* - q_3 q_4^* - q_4 q_3^*) \\ & - in(q_1 q_3^* - q_2 q_1^* - q_3 q_4^* + q_4 q_3^*). \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Wir führen jetzt folgende Transformation aus, die die selbstkonjugierte Form unverändert läßt:

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \frac{q_1' + i q_2'}{\sqrt{2}}, & q_2 &= \frac{q_3' + i q_4'}{\sqrt{2}}, \\ q_4 &= \frac{q_1' - i q_2'}{\sqrt{2}}, & q_3 &= \frac{q_3' - i q_4'}{\sqrt{2}}. \end{aligned}\right\} \tag{65}$$

In den neuen (gestrichenen) Variablen erhalten wir für H folgenden Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} H = \quad & im(q_4 q_1^* - q_1 q_4^* + q_2 q_3^* - q_3 q_2^*) \\ & + in(q_4 q_2^* - q_2 q_4^* + q_3 q_1^* - q_1 q_3^*) \\ & + is(q_4 q_3^* - q_3 q_4^* + q_1 q_2^* - q_2 q_1^*). \end{aligned}\right\} \tag{66}$$

Die aus dieser Hamiltonschen Funktion sich ergebenden Bewegungsgleichungen (24) sind, nach Überführung in eine Differentialgleichung, den Maxwellschen Gleichungen äquivalent. Fassen wir nämlich q_1, q_2, q_3 zu einem komplexen Vektor $\mathfrak{F}$ zusammen, und betrachten q_4 als eine komplexe Skalare φ, so lassen sich die resultierenden Gleichungen folgendermaßen hinschreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{F}}{i \partial t} &= \text{rot } \mathfrak{F} + \text{grad } \varphi, \\ \frac{\partial \varphi}{i \partial t} &= -\text{div } \mathfrak{F}. \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

In den Maxwellschen Gleichungen ist $\varphi = 0$ und

$$\mathfrak{F} = \mathfrak{H} + i\mathfrak{E}. \tag{68}$$

Die Ergänzung durch die Skalare φ ist notwendig, um die Maxwellschen Gleichungen zu einem selbstadjungierten System zu machen[1]).

6. Die Transformationseigenschaften der wellenmechanischen Größen. Die Gleichungen (67) sind wohl mit den Maxwellschen Gleichungen formal identisch. Dennoch unterscheiden sie sich von denen in *einem* wesentlichen Punkt. Die Maxwellschen Gleichungen gehören dem *gewöhnlichen* Raum an, während die Hamiltonsche Dynamik, die wir hier durchführen, sich im *Funktionenraum* abspielt. Das bedingt einen tiefgreifenden Unterschied, der sich in den verschiedenen Invarianzeigenschaften der Gleichungen äußern muß.

Bei den Maxwellschen Gleichungen ist der Transformationscharakter der elektromagnetischen Feldstärke schon dadurch bestimmt, daß die Feldstärke aus dem Vektorpotential durch Differentiation in Form eines antisymmetrischen Tensors abgeleitet wird. Die Größe φ, die Divergenz des Vektorpotentials[2]), muß als Skalare betrachtet werden. Der Zusammenhang der vier q-Größen der Gleichung (66) mit den ursprünglichen p, q-Variablen ist jedoch ein ganz anderer. Damit wir die resultierenden Variablen aus den ursprünglichen durch Differentiation ableiten können, müßte die Transformation der Fourierschen Entwicklungskoeffizienten zwei Bedingungen erfüllen. Erstens dürfen nur Transformationen zwischen solchen p- und q-Größen ausgeführt werden, die zu *demselben* Wertetripel m, n, s gehören. Zweitens müssen die Koeffizienten der Transformation in den

---

[1]) Im Sinne der Anmerkung auf S. 114 können wir auf komplexe Größen auch verzichten und mit rein reellen dynamischen Variablen arbeiten. Dann sind die Komponenten der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ als die Lagekoordinaten q, die Komponenten der magnetischen Feldstärke $\mathfrak{H}$ als die konjugierten Impulse p einzuführen; (beidemal dividiert durch $\sqrt{2}$). Die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen (3) ergeben nun an Stelle der ersten komplexen Gleichung (67) die zwei reellen Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \dot{\mathfrak{E}} &= \quad \text{rot}\ \mathfrak{H} \\ \dot{\mathfrak{H}} &= -\text{rot}\ \mathfrak{E} \end{aligned}\right\}.$$

Wir erhalten also unmittelbar die Maxwellschen Gleichungen in ihrer üblichen reellen Form. (Von der Skalaren φ haben wir hier abgesehen.)

[2]) Diese Divergenz *verschwindet* im Maxwellschen Fall. Dies ist der Grund, weshalb die Skalare φ in den Maxwellschen Gleichungen nicht zum Vorschein kommt.

m, n, s *rational* sein. Die erste Bedingung war bei allen unseren Transformationen erfüllt. Sie hat zur Folge, daß die Wellengleichung

$$\ddot{q} + (m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2)\, q = 0 \tag{69}$$

bis zum Schluß für alle Variablen q und p erhalten bleibt, da sie ursprünglich für alle bestanden hat und beliebige lineare Kombinationen, sofern sie zu *festen* m, n, s gehören, die Gleichung invariant lassen. Die zweite Bedingung jedoch ist *nicht* erfüllt. Wir haben wohl dafür Sorge getragen, daß die Koeffizienten der Hamiltonschen Funktion in den m, n, s rational werden, aber die Transformation selbst, die zur neuen Form der Hamiltonschen Funktion führt, kann in diesen Zahlen nicht rein rational sein, da sie sonst in der Hamiltonschen Funktion — die sich aus den Variablen *quadratisch* aufbaut — nicht *linear* auftreten könnten. Der Zusammenhang zwischen den ψ-Größen und den ursprünglichen q-Komponenten ist darum nicht in Form einer „punktmäßigen" Beziehung angebbar, sondern von *integraler Art*.

Die Kovarianz der kanonischen Bewegungsgleichungen muß, ganz unabhängig von den ursprünglichen Transformationseigenschaften des Vektorpotentials, im *Funktionenraum* untersucht werden. Es sind wieder die kanonischen Transformationen, an die wir anzuknüpfen haben. Eine solche Transformation läßt die Hamiltonsche Funktion unverändert, sofern wir bloß die alten Variablen durch die neuen ersetzen. Wir fragen aber jetzt nach einer solchen kanonischen Transformation, welche die Hamiltonsche Funktion auch in ihrer *Form* unverändert läßt. Dabei sollen die neuen Koeffizienten m', n', s' der transformierten Form lineare Funktionen der alten m, n, s sein, während σ unverändert bleiben soll.

Diese Forderungen garantieren die Kovarianz der resultierenden Differentialgleichungen. Wir haben bloß dafür zu sorgen, daß nicht nur die ψ-Funktionen durch die neuen ψ' ersetzt werden, entsprechend der Transformation, welche die alten q mit den neuen q' verbindet; es müssen auch die Operationen

$$\frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right) \tag{70}$$

in die neuen Operationen

$$\frac{1}{i}\left(\frac{\partial}{\partial x'}, \frac{\partial}{\partial y'}, \frac{\partial}{\partial z'}\right) \tag{70'}$$

übergeführt werden, und zwar durch dieselbe lineare Transformation, welche die alten m, n, s in die neuen m', n', s' überführt.

Im Fall der Hamiltonschen Funktion (66) erkennen wir unmittelbar, daß hier die Invarianz der Hamiltonschen Funktion auch für den *gewöhnlichen* Raum einen invarianten theoretischen Sinn bekommt. Transformieren wir nämlich q_1, q_2, q_3 durch eine reelle orthogonale Transformation und unterwerfen wir m, n, s derselben Transformation, während q_4 unverändert bleiben soll, so geht die Hamiltonsche Funktion durch diese Transformation in sich selbst über. Dies zeigt, daß wir q_1, q_2, q_3 als Komponenten eines Vektors, q_4 als eine Skalare des gewöhnlichen Raumes betrachten können. Diese Invarianzeigenschaft zeichnet die Hamiltonsche Funktion (66) und die aus ihr abgeleiteten Bewegungsgleichungen (67) gegenüber anderen möglichen Formen der kanonischen Gleichungen aus.

Im Fall der Form (58), die zu den Diracschen Gleichungen gehört, führen wir folgende Transformation aus:

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= \alpha q_1' + \beta q_2', & q_4 &= \alpha q_4' + \beta q_3', \\ q_2 &= -\beta^* q_1' + \alpha^* q_2', & q_3 &= -\beta^* q_4' + \alpha^* q_3'. \end{aligned}\right\} \tag{71}$$

Die komplexen Koeffizienten α, β seien durch die Bedingung

$$\alpha\alpha^* + \beta\beta^* = 1 \tag{72}$$

eingeschränkt. Diese Transformation ist eine orthogonale und fällt darum in die Gruppe (29) der kanonischen Transformationen. Wir wollen setzen:

$$\alpha = \mu_4 - i\mu_3, \quad \beta = -\mu_2 + i\mu_1. \tag{73}$$

Der Faktor von σ bleibt durch unsere Transformation unverändert. Der übrige Teil der Hamiltonschen Funktion transformiert sich in die analoge Form der gestrichenen Variablen, falls die Koeffizienten m, n, s nach folgender Quaternionengleichung transformiert werden:

$$\begin{aligned} &m' j_x + n' j_y + s' j_z = \\ &= (\mu_1 j_x + \mu_2 j_y + \mu_3 j_z + \mu_4)(m j_x + n j_y + s j_z)(-\mu_1 j_x - \mu_2 j_y - \mu_3 j_z + \mu_4). \end{aligned} \tag{74}$$

Diese Transformation bedeutet eine *räumliche Drehung*. Das ist auch nicht anders zu erwarten, wenn wir bedenken, daß die Wellengleichung (69) sich auch nach der Transformation einstellen muß. Es kann also nur eine solche lineare Transformation von m, n, s in Frage kommen, bei der die Kombination

$$m^2 + n^2 + s^2 \tag{75}$$

unverändert bleibt.

7. *Die Lorentztransformationen.* Bei allen unseren Ausführungen war die Zeit als unabhängige Variable ausgezeichnet, während die Abhängigkeit von den räumlichen Koordinaten in die verschiedenen Dimensionen des Funktionenraumes aufgenommen wurde. Die kanonischen Transformationen

ließen die Zeit immer untransformiert. Wollen wir die Kovarianz der Diracschen Gleichungen gegenüber der allgemeinen Lorentzgruppe untersuchen, so müssen wir über die kanonischen Transformationen, die zu den räumlichen Drehungen führten, hinausgehen. Wir müssen ferner einen Weg finden, die Sonderstellung der Zeit aufzuheben.

Zu diesem Zweck führen wir nunmehr auch in der Zeit eine Fouriersche Zerlegung ein, mit Hilfe der Funktionen $e^{i\omega t}$. Nach dieser Zerlegung können wir unmittelbar die Integration im Wirkungsprinzip (27) ausführen. Wir berechnen also die Funktion

$$K = \int [-i \sum q^* \dot{q} - H] \, \mathrm{d}t, \tag{76}$$

deren Variation die Bewegungsgleichungen ergibt.

Identifizieren wir H mit der Form (58), die zu den Diracschen Gleichungen gehört, so resultiert für K folgender Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned} K = \quad & \omega\,(q_1 q_1^* + q_2 q_2^* + q_3 q_3^* + q_4 q_4^*) \\ + \; & s \quad (q_1 q_1^* - q_2 q_2^* + q_3 q_3^* - q_4 q_4^*) \\ + \; & m\,(-q_2 q_1^* - q_1 q_2^* + q_4 q_3^* + q_3 q_4^*) \\ + \; & i n\,(-q_2 q_1^* + q_1 q_2^* - q_4 q_3^* + q_3 q_4^*) \\ + \; & i\sigma \quad (q_4 q_1^* + q_3 q_2^* - q_2 q_3^* - q_1 q_4^*). \end{aligned}\right\} \tag{77}$$

Hier ist über die nunmehr *vierfache* Reihe von Parametern (m, n, s, ω) zu summieren.

In Verallgemeinerung unseres früheren Invarianzprinzips fragen wir nach linearen Transformationen der Variablen q, welche die fundamentale Wirkungsfunktion K in die entsprechende Form der gestrichenen Variablen überführt. Die Koeffizienten m', n', s', ω' der neuen Form sollen lineare Funktionen der ursprünglichen m, n, s, ω sein, während σ unverändert bleiben soll.

Wir führen folgende Transformation aus in Verallgemeinerung von (71):

$$\left.\begin{aligned} q_1 &= (\mu_4 - i\mu_3)\, q_1' - (\mu_2 - i\mu_1)\, q_2', \\ q_2 &= (\mu_2 + i\mu_1)\, q_1' + (\mu_4 + i\mu_3)\, q_2', \\ q_4 &= (\mu_4^* - i\mu_3^*)\, q_4' - (\mu_2^* - i\mu_1^*)\, q_3', \\ q_3 &= (\mu_2^* + i\mu_1^*)\, q_4' + (\mu_4^* + i\mu_3^*)\, q_3'. \end{aligned}\right\} \tag{78}$$

Wenn die 4 μ-Koeffizienten reell sind, haben wir unsere frühere Transformation (71) vor uns. Sie sollen jedoch jetzt beliebige *komplexe* Konstanten bedeuten, nur eingeschränkt durch die Bedingung:

$$\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2 + \mu_4^2 = 1. \tag{79}$$

Unsere Transformation ist also durch sechs Parameter charakterisiert.

Diese Transformation läßt die letzte Reihe von (77) wieder invariant. Der übrige Teil von K transformiert sich in die entsprechende neue Form, wobei die Transformation der Koeffizienten m, n, s, ω wieder durch eine Quaternionengleichung bestimmt wird. Wir setzen:

$$m j_x + n j_y + s j_z + i\omega = P, \tag{80}$$

$$\mu_1 j_x + \mu_2 j_y + \mu_3 j_z + \mu_4 = M. \tag{81}$$

Dann ist die Transformation von P durch folgende Gleichung bestimmt:

$$P' = M^* P \overline{M}. \tag{82}$$

Das ist die Gleichung einer allgemeinen Lorentztransformation, bei der die Form

$$m^2 + n^2 + s^2 - \omega^2 \tag{83}$$

invariant bleibt. Für reelles M erhalten wir wieder die rein räumlichen Drehungen der Gleichung (74).

In dem Erhaltungssatz

$$\frac{\partial f_1}{\partial x} + \frac{\partial f_2}{\partial y} + \frac{\partial f_3}{\partial z} + \frac{\partial f_4}{\partial t} = 0, \tag{84}$$

der mit der differentiellen Form I (57) der Diracschen Gleichung verbunden ist, treten gerade die Faktoren von (m, n, s, ω) der fundamentalen Funktion K als die Größen (f_1, f_2, f_3, f_4) auf. Die Invarianz von K hat also zur Folge, daß die linke Seite des Erhaltungssatzes (84) invariant in sich transformiert wird. Das bedeutet, daß die Größen (f_1, f_2, f_3, if_4) sich wie die Komponenten eines *Vierervektors* transformieren. Dieses Resultat ist aus der Theorie der Diracschen Gleichungen wohlbekannt.

Wenden wir die entsprechenden Überlegungen auf das Wirkungsprinzip an, das mit der Form (66) der Hamiltonschen Funktion verbunden ist, und zu den ergänzten Maxwellschen Gleichungen (67) geführt hat, so erkennen wir, daß die normalen Transformationseigenschaften der Feldgrößen $\mathfrak{F}$ und φ gegenüber vierdimensionalen Drehungen *nicht mehr* in Kraft bleiben. Der Erhaltungssatz (84), der mit diesen Gleichungen verbunden ist, hat die Bedeutung des „Energiesatzes" der Maxwellschen Theorie. Transformieren wir $\mathfrak{H}$ und $\mathfrak{E}$ in üblicher Weise als antisymmetrischen Tensor, während φ eine Skalare sei, so transformieren sich die vier Komponenten des Energiesatzes wie die vierte Reihe eines *symmetrischen Tensors* (des Spannungs-Energie-Tensors), und nicht wie die vier Komponenten eines Vektors. Die Invarianz des Wirkungsprinzips (76) verlangt die *letztere* Transformation. Hier zeigt sich deutlich der Unterschied zwischen den Maxwellschen Gleichungen als Feldgleichungen der Raum-Zeit-Welt

und den formal ganz analogen Gleichungen (67), welche als Hamiltonsche Bewegungsgleichungen des Funktionenraumes zu gelten haben. Das Wirkungsintegral, das mit diesen Gleichungen verbunden ist, kann nicht als Invariante des gewöhnlichen Raum-Zeit-Kontinuums interpretiert werden.

Purdue University, Dept. of Math., Juli 1933.

Nachtrag bei der Korrektur. Eine wesentliche Schwierigkeit unserer Methode bildete der Umstand, daß das zugrunde gelegte Wirkungsprinzip mit dem relativistisch invarianten Wirkungsprinzip des Vektorpotentials nicht identisch gewesen ist. Die fundamentale Hamiltonsche Funktion (44) ist folgender Funktion äquivalent, falls wir die selbstkonjugierten Variable (19) einführen:

$$H = \omega\,(q_1 q_1^* + q_2 q_2^* - q_3 q_3^* - q_4 q_4^*). \tag{85}$$

Wir haben hier zur Abkürzung gesetzt:

$$\omega = \sqrt{m^2 + n^2 + s^2 + \sigma^2}. \tag{86}$$

ω ist die „Eigenfrequenz" des durch die „Quantenzahlen" m, n, s charakterisierten Quantenzustandes.

Das relativistisch invariante Wirkungsprinzip hingegen würde folgende Form verlangen:

$$H = \omega\,(q_1 q_1^* + q_2 q_2^* + q_3 q_3^* - q_4 q_4^*). \tag{87}$$

Die beiden Formen sind offenbar nicht ineinander überführbar.

Nun haben wir bei allen unseren kanonischen Transformationen die Hamiltonsche Funktion als *Invariante* der Transformation betrachtet. Das ist tatsächlich der Fall, solange wir nur Transformationen der Variablen heranziehen, die *zeitunabhängig* sind. Enthalten aber unsere kanonischen Transformationen die Zeit als Parameter, indem die Koeffizienten der Transformation zeitabhängig sind, so wird wohl die allgemeine Form der Bewegungsgleichungen (3) nicht geändert, die Hamiltonsche Funktion H hingegen muß folgendermaßen modifiziert werden:

$$H' = H - \frac{1}{2}\sum\left(p\frac{\partial q}{\partial t} - q\frac{\partial p}{\partial t}\right). \tag{88}$$

Wir haben dabei die Funktion S der Gleichung (17) unterdrückt, was im Falle bloß *linearer* Transformationen, die wir ja allein herangezogen haben, immer zutrifft.

Für die selbstkonjugierten Variablen (20) ist die Gleichung (88) folgendermaßen zu schreiben:

$$H' = H + \frac{i}{2} \sum \left(q^* \frac{\partial q}{\partial t} - q \frac{\partial q^*}{\partial t} \right). \tag{89}$$

Wir wenden nun eine kanonische Transformation dieser Art auf die Hamiltonsche Funktion (87) an, indem wir folgende Transformation ausführen:

$$q_s = e^{ikt} q'_s. \tag{90}$$

Das Zusatzglied der Gleichung (89) wird nun

$$-k q'_s q'^*_s. \tag{91}$$

Wählen wir

$$k = 2\omega, \tag{92}$$

so wird nunmehr die Form (87) in die Form (85) übergeführt, die allen unseren weiteren (von nun ab zeitunabhängigen) kanonischen Transformationen zugrunde lag. Durch diesen Kunstgriff gelingt es, die eingangs erwähnte Schwierigkeit aus dem Wege zu schaffen und die relativistisch invariante Form für das Wirkungsprinzip des Vektorpotentials zum Ausgangspunkt aller weiteren Operationen zu wählen.

Obwohl unsere Methode, die Diracschen Gleichungen als Hamiltonsche Bewegungsgleichungen des mit dem Vektorpotential verbundenen dynamischen Problems zu verstehen, vorerst nur den stark entarteten Fall des „freien Elektrons" umfaßt, können wir den allgemeinen Zügen unseres Verfahrens eine „invariante" Charakterisierung geben, die über die speziellen Eigentümlichkeiten des betrachteten Einzelfalles hinausgeht und ein ähnliches Programm auch für kompliziertere Fälle in Aussicht stellen läßt. Wir haben eine Fouriersche Entwicklung durchgeführt und im folgenden mit den Entwicklungskoeffizienten dieser Reihe operiert. Das bedeutet, daß wir uns in ein bestimmtes orthogonales Koordinatensystem des Funktionenraumes begeben. Dieses Koordinatensystem ist dadurch ausgezeichnet, daß seine Achsen die „Quantenzustände" unseres Problems repräsentieren; (wobei allerdings infolge der Entartung auch andere orthogonale Systeme dieselbe Rolle spielen könnten). Die Hamiltonsche Funktion separiert sich in diesen Quantenzuständen. Nun führen wir kanonische Transformationen, und zwar *lineare* kanonische Transformationen aus zwischen den vier Komponenten des Vektorpotentials, ergänzt durch die vier konjugierten Impulse, bzw. zwischen den vier komplexen selbstkonjugierten Variablen, welche die acht reellen dynamischen

Variablen ersetzen können. Wir versuchen die Hamiltonsche Funktion in eine Hermitesche Form dieser Variablen überzuführen, wobei die Koeffizienten der Form von den „Quantenzahlen" *m*, *n*, *s rational* abhängen sollen. Bei diesen Transformationen stören sich die verschiedenen Quantenzustände nicht, wir führen bloß Transformationen aus zwischen den vier dynamischen Variablen *desselben* Quantenzustandes. Schließlich drehen wir in unser ursprüngliches Bezugssystem zurück. Die resultierenden Bewegungsgleichungen, die nun als partielle Differentialgleichungen zwischen vier komplexen ψ-Funktionen erscheinen, sind mit den Diracschen Gleichungen identisch.

Die Hamiltonsche Dynamik hat mathematisch als die klassische Form der Dynamik zu gelten. Weshalb die Anwendung derselben Prinzipien sogar auf scheinbar ganz entlegene Gebiete, nämlich auf Probleme der Feldphysik, von fundamentaler Bedeutung zu sein scheint, muß im Laufe erweiterter Untersuchungen aufgeklärt werden.

Bemerkung zu J. H. de Boer und M. C. Teves: Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxyd-Kathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum[1]).

Von **P. Görlich** in Dresden.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 23. Juli 1933.)

Es wird gezeigt, daß durch Einlagerung von Cäsiumatomen in dicke Cs_2O-Schichten eine wesentlich größere Quantenausbeute erzielt werden kann als an Cs_2O-Schichten mit an der Oberfläche adsorbierten Cs-Ionen. Ferner wird eine neue Methode zur Herstellung von Cs_2O-Schichten mit eingelagerten Cäsiumatomen angegeben.

Kürzlich machten J. H. de Boer und M. C. Teves[2]) darauf aufmerksam, daß durch Einbau von Cäsiumatomen in Cs_2O-, BaF_2- und CaF_2-Schichten eine wesentlich bessere Elektronennachlieferung von der Metallunterlage durch die Schicht hindurch möglich ist als bei den Schichten, die nur auf ihrer Oberfläche mit Cäsiumatomen besetzt sind. Die Diffusion der Alkaliatome in die Salzschichten erfolgt nach de Boer und Teves durch Heizen der Schichten im Alkalidampf. Die Cäsiumoxydschichten werden mit Silber- und Alkaliatomen durch Reduktion der Silberoxydschichten durchsetzt.

Die zuletzt erschienene Arbeit[1]) veranlaßt den Verfasser über Versuche zu berichten, die von ihm in den letzten Monaten ausgeführt worden sind. Die Einlagerung von elektropositiven Metallatomen in die Cäsiumoxydschichten erwies sich in jedem Falle als vorteilhaft. Quantenausbeuten, wie sie von de Boer und Teves beobachtet wurden, waren mit geringer Mühe zu erreichen. Durchschnittlich betrug die Empfindlichkeit solcher Zellen 15 bis 30 mA/Lumen.

Es soll hier im folgenden über eine andere Methode der Einlagerung von Cäsiumatomen in Cäsiumoxydschichten berichtet werden. Fig. 1 zeigt die benutzte Photozelle und deren Schaltung. Mit Hilfe der Wolframglühspirale *Sp*, die gleichzeitig als Anode dient, kann die Silberunterlage

---

[1]) J. H. de Boer u. M. C. Teves, ZS. f. Phys. **83**, 521, 1933.

[2]) Vgl. auch J. H. de Boer u. M. C. Teves, ebenda **74**, 604, 1932; N. R. Campbell, Phil. Mag. **12**, 174, 1931.

der Kathode K durch Verdampfen von Silber hergestellt werden. Nach kräftiger Oxydation der Silberunterlage wird Cäsium in die Zelle eindestilliert. Es bildet sich das normale, im Vakuum stabile Cäsiumoxyd Cs_2O. Legt man zwischen Glühspirale (Anode) und Kathode K eine beschleunigende Spannung von etwa 100 Volt und belichtet man die Zelle, so fließt ein Photostrom I_{Ph}.

Die Einlagerung der Cäsiumatome in die Schicht erfolgt durch langsames Anheizen der Glühspirale Sp. Hat man eine positive Spannung an Sp und eine negative an K (s. Fig. 1), so fließt ein Strom durch das Galvanometer G von der Größe I_H. Dieser kann entweder von der Belichtung der Kathode K durch die Glühspirale herrühren, oder es fliegen von Sp nach K positive Metallionen, vermutlich Cäsiumionen, da sich beim Eindestillieren des Cäsiums in die Zelle der oxydfreie Wolframdraht mit Cäsiumatomen bedecken wird[1]). Das Verdampfen der Cäsiumionen von Sp scheint wahrscheinlicher zu sein[2]), denn bei schwacher Rotglut der Spirale ist eine Photoemission von K in der beobachteten Größenordnung (10^{-6} Amp.) nicht zu erwarten. Ebensowenig wird es sich um freiwerdende Gasionen handeln, die von Sp nach K fliegen, da der Glühdraht vor dem Eindestillieren des Cäsiums in die Zelle stark ausgeglüht wird.

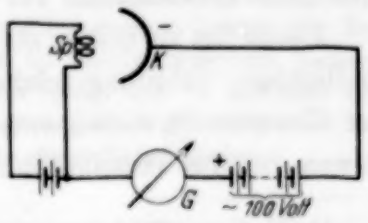


Fig. 1.
Photozelle und Meßanordnung.

Bei Belichtung der Kathode K zeigt das Galvanometer G den Summenstrom:

$$I_{Ges} = I_H + I_{Ph}.$$

I_{Ges} wächst so lange, bis die Oberfläche der Kathode mit Cäsiumionen voll besetzt ist. Dieser Punkt ist ungefähr erreicht, wenn I_{Ph} auf den doppelten bis dreifachen Wert angewachsen ist. Durch Heizen der Zellen, beispielsweise im elektrischen Ofen, wird das Hineindiffundieren des Cäsiums in die Schicht beschleunigt. Bei konstanter Temperatur, etwa 160 bis 180° C, durchläuft die Photoemission ein Maximum. Bei höheren Temperaturen wird die Schicht wegen der Reduktion des Cs_2O zerstört. Die Sättigungsspannung der normal hergestellten Zellen liegt, wie auch de Boer und Teves angeben, bei etwa 40 bis 50 Volt. Die Quantenausbeute

[1]) I. Langmuir, Phys. Rev. **22**, 357, 1922.

[2]) Der Siedepunkt des Cäsiums bei 10^{-5} mm Hg liegt unterhalb von 112° C (Critical Tables).

kann wesentlich durch weitere Einlagerung von Gold- oder Silberatomen vergrößert werden[1]).

Setzt man die eben beschriebenen Zellen einer starken Glimmentladung in einem chemisch inaktiven Gas aus, so zeigt sich, daß die Schicht verhältnismäßig stabile Eigenschaften besitzt. Ganz anders verhalten sich Zellen, deren Oberflächen nur mit Cäsiumionen besetzt sind, die also nicht dem Heizprozeß unterworfen waren. In derselben Glimmentladung werden die Zellen in wenigen Sekunden zerstört. Die lichtelektrische Emission geht entweder auf einen konstanten geringen Wert oder oft ganz auf Null zurück. Eine Zerstörung der mit Cäsiumionen besetzten Oberfläche ist ferner durch Elektronenbombardement möglich. In diesem Falle können aber neue Cäsiumionen auf der Oberfläche angelagert werden[2]).

Leider ist es bisher noch nicht möglich gewesen, die spektrale Empfindlichkeitsverteilung solcher Zellen nachzuprüfen. Ein Übereinstimmen der Kurven mit denen von de Boer und Teves würde den endgültigen Beweis für das Hineindiffundieren des Cäsiums in die Schichten bringen.

---

[1]) Ähnliche Schichten sind bereits auch früher von S. Asao (Physics **2**, 12, 1932) hergestellt worden. Asao beschreibt Schichten des Typus R—Ag —RO—Ag, wobei R ein Alkalimetall bedeutet. (Vgl. ferner S. Asao und M. Suzuki, Proc. Phys. Math. Soc. Japan (3) **12**, 247, 1930; Inst. Rad. Eng. **19**, 655, 1931.)

[2]) Analoge Ergebnisse können mit Rubidium erzielt werden.

Bemerkung zu der Arbeit von R. Deaglio: „Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit“[1]).

Von **G. Mönch** und **R. Stühler** in Erlangen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Juli 1933.)

Versuche über die zeitliche Abhängigkeit der Größe des Kristallphotoeffektes an Cuprit-Einkristallen von Chessy und Cornwall sprechen gegen die Behauptung Deaglios, wonach Cuprite im Licht zu elektrolytischen Leitern werden. Da die Abnahme des Kristallphotoeffektes bisher nur an Stücken von Chessy beobachtet wurde, wird der „Ermüdungserscheinung“ in diesem Zusammenhange keine grundsätzliche Bedeutung beigemessen.

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von Deaglio werden die Erklärungsversuche des Kristallphotoeffektes, soweit sie keine Bedenken gegen die elektronische Leitung des Kupferoxyduls äußern, abgelehnt. Die Ablehnung der Theorie Teichmanns[2]), wie der Erklärung der Versuchsergebnisse von Nasledow und Nemenow[3]) fußt auf der Behauptung, daß keine Spannung auftreten kann, da man sich den belichteten Teil des Kupferoxyduls durch eine offene Kette von Leitern erster Klasse ersetzt denken kann. Notwendig für eine befriedigende Erklärung des Effektes ist nach Deaglio die elektrolytische Leitfähigkeit des belichteten Cupritkristalles. Dann muß nämlich der belichtete Teil nicht durch einen Elektronenleiter, sondern durch eine offene Kette elektrolytischer Leiter ersetzt werden. Die experimentellen Belege für elektrolytisches Verhalten werden aus folgendem Versuch entnommen:

Durch einen ununterbrochen belichteten Cupritkristall von Chessy wird ein Strom geleitet und eine Abnahme des in größeren Zeitabständen gemessenen Kristallphotoeffektes beobachtet. Bei Wiederholung des Versuches mit nicht dauernd belichtetem Kristall wird die Abnahme nicht festgestellt. Deaglio erklärt dieses Verhalten durch elektrolytische Abscheidung etwa von Kupfer an der dem Licht zugewandten, durchsichtigen

---

[1]) R. Deaglio, ZS. f. Phys. **83**, 179, 1933.
[2]) H. Teichmann, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 105, 1933.
[3]) N. Nasledow u. N. Nemenow, ZS. f. Phys. **81**, 584, 1933.

Goldelektrode, wodurch die Intensität des eindringenden Lichtes geschwächt und daher der Photostrom verringert wird.

Gegen diese Anschauungen ist folgendes einzuwenden:

A. Es wird das belichtete Kupferoxydulgebiet durch einen elektronischen Leiter nicht gleichwertig ersetzt. Rein energetisch betrachtet kann durch Einfügung eines metallischen Leiterteiles mit einer beliebigen Elektronenkonzentration in eine geschlossene Kette metallischer Leiter kein Strom hervorgebracht werden, da keine Energiequelle dafür vorhanden ist. Anders bei Belichtung des Cuprits. Hier wird durch Einstrahlung von außen Energie über den Absorptionsvorgang in die Kette hineingesteckt, die entsprechend dem thermoelektrischen Effekt einen dauernden Strom hervorbringen könnte[1]).

B. Gegen die Erklärung der von Deaglio beobachteten Abnahme des Kristallphotoeffektes durch elektrolytische

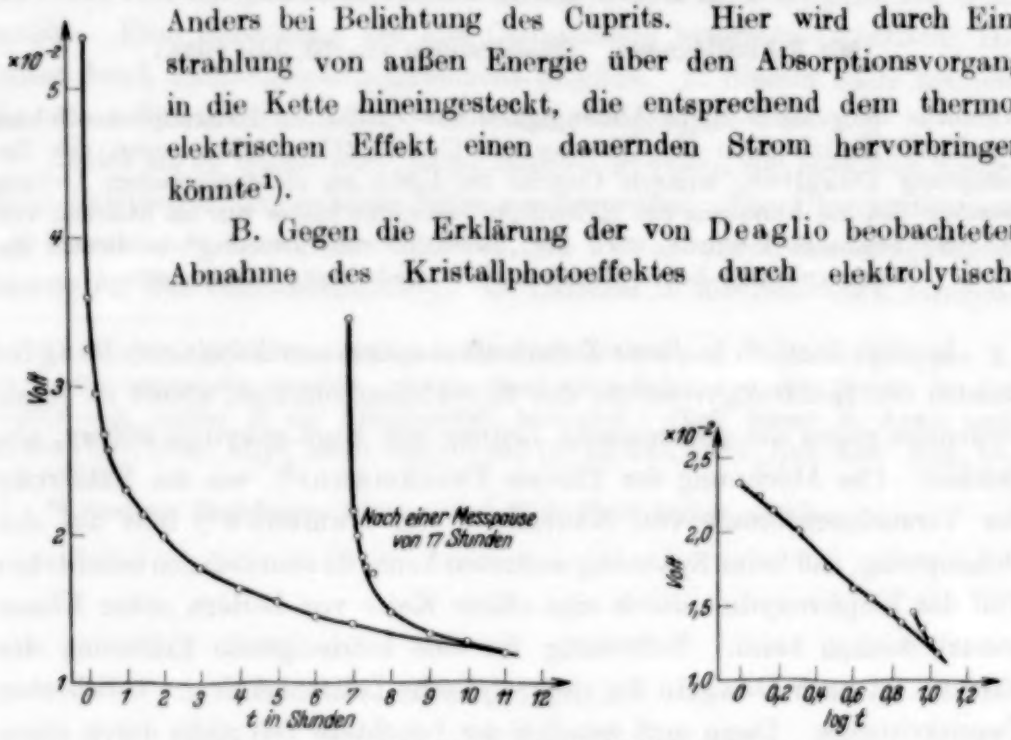


Fig. 1. Zeitliche Abnahme des Kristallphotoeffektes.

1a: Die beobachtete Spannung in Abhängigkeit von der Zeit t.

1b: Die Spannung in Abhängigkeit von $\log t$.

Leitung sprechen unsere Beobachtungen sowohl an einem Cupriteinkristall aus Chessy, als an Cuprikristallsplittern aus Cornwall.

---

[1]) Es soll hiermit durchaus nicht behauptet werden, daß der Kristallphotoeffekt (wie etwa St. Pelz, Naturwissensch. **21**, 517, 1933, annimmt) durch die verschiedene Elektronenkonzentration an den Metallelektroden, die bei der Belichtung eintritt, zu erklären wäre. Wie ein Beispiel zeigen soll, führt die Berechnung der Spannung nach der Beziehung $\varphi = k/\varepsilon\ T \ln n_1/n_2$ zu einem unsinnigen Verhältnis der Elektronenkonzentration n_1/n_2. Es konnte z. B. eine Spannung von 0,15 Volt gemessen werden, d. h. n_1/n_2 müßte wegen $\log n_1/n_2 = \frac{0{,}15 \cdot 10^4}{300 \cdot 0{,}86} = 5/0{,}86 \approx 6$ etwa von der Größe 10^6 sein.

Bevor wir die Gegengründe entwickeln, soll das Versuchsmaterial kurz aufgeführt werden.

I. An einem Kristall aus Chessy wird mit ringförmigen Elektroden oder zwischen Platinspitzen die Abnahme des Effektes, wie sie Fig. 1 wiedergibt[1]), beobachtet, ohne daß eine äußere Spannung angelegt wurde ($E = 0$). Nach 17stündiger Meßpause ist die „Ermüdung" zum Teil zurückgegangen (Fig. 1a). Fig. 1b zeigt die gemessene Spannung proportional dem Logarithmus der Zeit.

II. An glasklaren Kristallsplittern von Cornwall wird eine entsprechende Abnahme bei schräg seitlicher Belichtung zwischen den Platinspitzen, die als Elektroden dienen, nicht beobachtet.

III. Die Abnahme läßt sich auch bei statischer Spannungsmessung feststellen. Wird der Stromkreis nach dieser Beobachtung geschlossen, so setzt sich die „Ermüdungskurve" mit gleicher Neigung fort (Fig. 2).

Diese Beobachtungen sprechen gegen Deaglios Erklärungsversuch:

1. Findet nach I eine Verringerung des Effektes statt, trotzdem die „Abscheidung" an den Elektroden wegen ihrer ringförmigen oder spitzenförmigen Gestalt nicht im Lichtweg liegt.

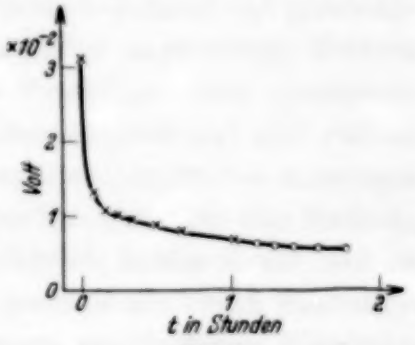


Fig. 2.
Abnahme des Kristallphotoeffektes mit der Zeit bei statischer Spannungsmessung und keiner Stromentnahme ×××, bei Stromentnahme o o o o.

2. Nach I (abgesehen von 1) tritt eine starke Abnahme des Effektes schon bei der äußeren Spannung $E = 0$ auf, trotzdem sich dadurch der für die elektrolytische Abscheidung verantwortliche Strom auf die bedeutend kleinere, allein durch die Kristallphotospannung bedingte Stromstärke[2]) beschränkt.

3. Da in Versuch III überhaupt kein Dauerstrom fließt, könnte (abgesehen von 1) kein elektrolytischer Niederschlag eintreten, also auch keine Abnahme zu beobachten sein. I und III sprechen zusammen, besonders

---

[1]) Die bei der Belichtung hinzukommende Thermospannung, die durch ungleiche Erwärmung der Elektroden entsteht, ist hierbei noch nicht berücksichtigt. Sie betrug etwa 1 mV und ist im Vorzeichen dem Kristallphotoeffekt entgegengesetzt; als Korrektur wäre sie also zu addieren.

[2]) Sie ist schätzungsweise einige Zehnerpotenzen kleiner, wegen fehlender näherer Daten bei Deaglio nicht angebbar.

aber III gegen die bei einem elektrolytischen Effekt zu erwartende Abhängigkeit der „Ermüdung" von der Stromstärke.

4. Die Erscheinung der Verkleinerung des Kristallphotoeffektes mit der Zeit wird nach II weder an Kristallen von Cornwall, noch nach Dembers[1]) Erfahrungen an Kristallen von Tsumeb gefunden. Sie bleibt vorläufig nur eine den Kristallen von Chessy anhaftende Eigenart. Sie scheint also keine mit dem Kristallphotoeffekt notwendig verbundene Eigenschaft und somit in diesem Zusammenhang von keiner grundsätzlichen Bedeutung zu sein.

Erlangen, Physikalisches Institut der Universität, Juli 1933.

---

[1]) H. Dember, Phys. ZS. **33**, 856, 1931.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 28.)

Eine neue Methode zur Intensitätsmessung von Molekularstrahlen.

Von **I. Estermann** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933.)

Es wird eine neue Methode zur quantitativen Intensitätsmessung von Molekularstrahlen vorgeschlagen, die darauf beruht, daß die durch Ionisierung der Moleküle erzeugten Ionen die Raumladung um einen Glühdraht zerstören und den Elektronenstrom steigern (Kingdon). Die Brauchbarkeit dieser allgemein verwendbaren und sehr empfindlichen Methode wird durch orientierende Vorversuche gezeigt.

Es ist ein altes Problem, über das im hiesigen Institut viel gearbeitet worden ist, eine allgemein anwendbare, möglichst empfindliche Methode zu finden, mit der man die Intensität von Molekularstrahlen quantitativ messen kann. Bisher sind hier zwei Methoden ausgearbeitet und vielfach angewandt worden, die recht empfindlich sind und quantitative Messungen gestatten, jedoch leider nicht allgemein anwendbar sind. Die eine Methode, die auf Molekularstrahlen aus Gasen anwendbar ist, beruht darauf, daß der Strahl durch einen Spalt in ein im übrigen geschlossenes Gefäß hineinläuft und dort einen Druck erzeugt, der mit einem empfindlichen Hitzdrahtmanometer gemessen wird[1]). Diese Methode ist um so empfindlicher, je tiefer die Temperatur des Manometers und je kleiner das Molekulargewicht des Gases ist, am empfindlichsten also für Wasserstoff und Helium. Je schwerer das Gas ist, desto unempfindlicher wird die Methode, sie ist aber selbst bei Quecksilberdampf noch brauchbar, falls es nicht auf besondere Empfindlichkeit ankommt[2]). Die andere Methode, die auf Strahlen aus leicht ionisierbaren Atomen anwendbar ist, beruht auf der von Langmuir und seinen Mitarbeitern[3]) gefundenen Tatsache, daß solche Atome beim Auftreffen auf einen glühenden Wolframdraht ionisiert werden. Der vom Draht ausgehende positive Ionenstrom mißt dann direkt die Zahl der den

[1]) U. z. M. Nr. 10, F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929.

[2]) U. z. M. Nr. 21, B. Josephy, ebenda **80**, 755, 1933. — Bei schweren Gasen benutzt man an Stelle eines Pirani- (Hitzdraht-) Manometers besser ein Ionisationsmanometer, vgl. A. Ellet u. R. M. Zabel, Phys. Rev. **37**, 1112, 1931.

[3]) I. Langmuir u. K. H. Kingdon, Science **57**, 58, 1923; Proc. Roy. Soc. **21**, 380, 1923.

Draht treffenden Atome und damit die Intensität des Molekularstrahls[1]). Diese Methode ist praktisch nur für Alkaliatome brauchbar, dann allerdings sehr empfindlich, bequem und genau.

Nun besteht aber das Bedürfnis, auch bei anderen Stoffen als Gasen und Alkalimetallen die Intensität von Molekularstrahlen zu messen, z. B. bei schweren Metallen, organischen Molekülen usw. Für solche Substanzen standen bisher keine wirklich brauchbaren Methoden zur Verfügung. Die in diesen Fällen bisher angewandten Methoden sind entweder zu unempfindlich[2]) oder nicht quantitativ[3]).

Wir glauben nun, eine Methode gefunden zu haben, die ganz allgemein anwendbar ist, quantitativ arbeitet und dabei ganz außerordentlich hohe Empfindlichkeit zeigt.

Prinzip der Methode. Die Methode beruht auf der Zerstörung der Raumladung durch positive Ionen. Dieser Effekt wurde von Kingdon[4]) im Langmuirschen Laboratorium näher untersucht. Kingdon zeigte, daß dieser Effekt zur Messung extrem kleiner Gasdrucke besonders geeignet ist. Die Anordnung bei Kingdon war folgende: In einem evakuierten Gefäß befand sich ein Glühdraht, der von einer zylindrischen Anode umgeben war (Fig. 1). Die Dimensionen und die Elektronenemission (Heizung des Fadens) sind so gewählt, daß sich in der Nähe des Glühdrahtes eine starke negative Raumladung ausbildet. Läßt man etwas Gas in das Gefäß, so werden die Gasmoleküle durch Elektronenstoß ionisiert und kompensieren teilweise die negative Raumladung. Der zwischen Glühdraht und Anodenzylinder fließende Elektronenstrom steigt also an. Dieser Effekt ist deshalb so stark, weil fast alle positiven Ionen den Glühdraht nicht erreichen, sondern in Spiralen um ihn herumlaufen[5]). Dieses Herumlaufen findet dadurch ein Ende, daß die Ionen ihre Tangentialgeschwindigkeit durch Zusammenstöße mit Molekülen verlieren oder aus dem Feld herauslaufen. Letzteres kann man dadurch erschweren, daß man die zylindrische Anode mit Deckeln versieht, die nur kleine Löcher zum Durchlaß des Glühdrahtes haben, wie es Kingdon getan hat. Unter diesen Bedingungen ist die Wirkung des Gases so groß, daß ein Druck von 10^{-8} mm Quecksilberdampf eine Verstärkung des Elektronenstroms um 0,15 mA hervorruft.

---

[1]) U. z. M. Nr. 14, J. B. Taylor, ZS. f. Phys. **57**, 242, 1929.
[2]) U. z. M. Nr. 19, M. Wohlwill, ebenda **80**, 67, 1933.
[3]) Hierzu gehört besonders die vielfach benutzte Niederschlagsmethode, die im allgemeinen keine quantitativen Intensitätsmesssungen gestattet.
[4]) K. H. Kingdon, Phys. Rev. **21**, 408, 1923.
[5]) Vgl. A. W. Hull, Phys. Rev. **18**, 31, 1921.

Um die Anordnung zur Intensitätsmessung von Molekularstrahlen zu benutzen, kann man z. B. so vorgehen, daß man den Molekularstrahl durch eine kleine Öffnung in einem der beiden Deckel (siehe Fig. 1) in den Anodenraum („Käfig") eintreten läßt. Nun sind zwei Fälle zu unterscheiden: 1. Die Strahlmoleküle werden auf dem Anodenblech nicht kondensiert, und 2. sie werden kondensiert.

Wir besprechen zunächst den ersten Fall. Dann erzeugt der eintretende Strahl im Käfig einen Druck, dessen Wert dadurch gegeben ist, daß die Zahl der pro Sekunde eintretenden Moleküle gleich der Zahl der pro Sekunde austretenden Moleküle ist, ganz analog zu der oben erwähnten, von uns vielfach benutzten Manometermethode. Der Unterschied gegenüber der üblichen Anordnung ist nur der, daß die Moleküle nicht nur zu dem Eintrittsspalt wieder hinauslaufen, sondern daß der Hauptteil von ihnen den Käfig durch die zur Durchführung des Glühdrahtes erforderlichen Öffnungen verläßt. Da diese Öffnungen im allgemeinen viel größer sind als die für den Eintritt des Strahls bestimmte Öffnung, wird der Enddruck im Verhältnis dieser Flächen (Fläche der Eintrittsöffnung zur Gesamtfläche aller Öffnungen) verkleinert. Wir nennen diesen Faktor wie früher $\varkappa$-Faktor[1]), der Unterschied besteht nur darin, daß er in diesem Falle wesentlich kleiner als 1 ist (bis zu $^1/_{100}$), während bei der früheren Anordnung der $\varkappa$-Faktor durch Verwendung eines Auffängerkanals an Stelle eines Spaltes wesentlich größer als 1, z. B. $\varkappa = 10$ gemacht werden konnte. Trotzdem also der Druck etwa 1000mal so klein wird wie im früheren Falle, wird dieser Nachteil weit überkompensiert durch die außerordentliche Empfindlichkeit der Druckmessung. Ferner hat dieser kleine $\varkappa$-Faktor den Vorteil, daß der Enddruck sich sehr schnell einstellt, in praktisch vorkommenden Fällen in $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ Sekunde. Das ermöglicht die Anwendung des von Tykocinski-Tykociner[2]) vorgeschlagenen Kunstgriffs, den Strahl, etwa durch einen rotierenden Sektor mit einer bestimmten Frequenz zu unterbrechen und den durch ihn erzeugten Wechselstrom der gleichen Frequenz selektiv zu verstärken. Dieser Kunstgriff bietet neben einer beträchtlichen Erhöhung der Empfindlichkeit den großen Vorteil, daß dadurch automatisch alle nicht durch den Strahl verursachten Druckschwankungen und sonstige Störungen ausgeschaltet werden.

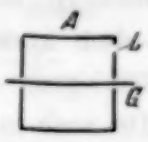


Fig. 1. Kingdon-Käfig. *G* Glühdraht, *A* Anodenzylinder, *L* Loch für den Eintritt des Strahls.

[1]) Vgl. U. z. M. Nr. 10, l. c.
[2]) J. Tykocinski-Tykociner, Phys. Rev. **39**, 863, 1931.

Den zweiten Fall, der dann vorliegt, wenn die Strahlmoleküle auf dem Anodenblech kondensiert werden (z. B. bei schweren Metallen), wird man im allgemeinen dadurch in den ersten Fall verwandeln können, daß man das Anodenblech heizt. In den meisten Fällen wird dazu die Strahlung vom Glühdraht hinreichen, vor allem, da es genügt, durch geeignete Wahl des Materials und der Temperatur des Anodenbleches zu erreichen, daß die Moleküle erst etwa nach dem 100. Zusammenstoß mit der Oberfläche des Käfigs kondensieren. Denn nach einer entsprechenden Zeit würden sie den Käfig ohnehin verlassen haben. Wenn sich die Kondensation nicht verhindern läßt, wird die Methode sehr viel unempfindlicher, weil auf dem kurzen Weg, den die Strahlmoleküle in diesem Fall im Käfig zurücklegen, nur ein kleiner Teil von ihnen ionisiert wird. Doch dürfte auch in diesem Falle, namentlich bei Anwendung des Tykocinski-Tykocinerschen Kunstgriffs, die Empfindlichkeit der Methode wohl stets ausreichen.

Diese Methode sollte nun wirklich der Forderung entsprechen, allgemein anwendbar zu sein, da jedes Atom oder Molekül durch Elektronenbeschießung ionisierbar ist. Natürlich kann die Methode auch in anderen Formen angewandt werden, z. B. indem man wie früher den Strahl in einem geschlossenen Kasten einen Gasdruck erzeugen läßt und die Kingdonsche Anordnung einfach als sehr empfindliches Manometer benutzt.

Versuchsanordnung. Wir haben zunächst eine einfache Molekularstrahlanordnung aufgebaut, die nur dazu dienen sollte, ganz allgemein die Brauchbarkeit der Methode zu erproben. Auf die Anwendung des Kunstgriffs von Tykocinski-Tykociner haben wir dabei zunächst verzichtet, da die Empfindlichkeit der Anordnung auch ohnedies unseren Erwartungen entsprechend außerordentlich groß war. Als Strahlsubstanz haben wir zunächst Quecksilber verwendet.

Die benutzte Anordnung ist in Fig. 2 und 3 dargestellt. Sie besteht aus einem Ofen mit Ofenspalt, einem Abbildespalt, einer Klappe zum Unterbrechen des Strahls und einem Kingdonkäfig K_1 als Auffänger. K_2 ist ein zweiter, K_1 möglichst gleich gebauter Käfig, der wie üblich zur Kompensation von Druckschwankungen und zufälligen Störungen diente. Als Glühdrähte für die Kingdonkäfige benutzten wir thorfreie Wolframdrähte von 0,1 mm Durchmesser und 2,5 cm Länge, die von federnden Nickeldrähten von 0,8 mm Durchmesser gehalten wurden. Die Anoden waren Zylinder von 2 cm Länge und 2 cm Durchmesser, hergestellt aus Nickelblech von 0,2 mm Stärke. Die Deckel waren aus demselben Blech

gedrückt und hatten in der Mitte Löcher von 2 mm Durchmesser zur Durchführung des Glühdrahtes. Der dem Strahl zugekehrte Deckel des Meßkäfigs trug außerdem ein rechteckiges Loch L von 1×2 mm² Größe, in das der Strahl hineinlief. Das Loch war in der Nähe der Peripherie angebracht. Aus Symmetriegründen war in dem einen Deckel des Kompen-

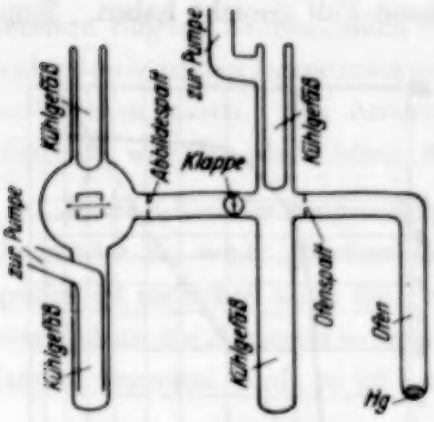


Fig. 2. Apparat von vorn.

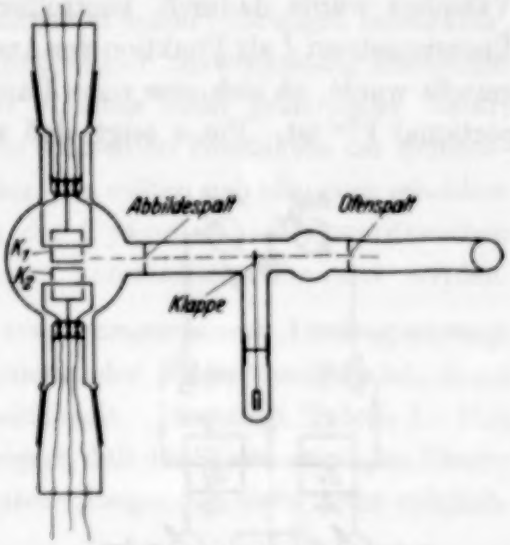


Fig. 3. Apparat von oben.

sationskäfigs ein gleiches Loch angebracht. Die Käfige waren auf Normalschliffen montiert, um sie leicht auswechseln zu können.

Schaltung. Das Schaltschema ist aus Fig. 4 ersichtlich. Die Glühdrähte vom Meß- und Kompensationskäfig waren parallel geschaltet und über je einen Schiebewiderstand und ein Amperemeter von einer 6 Volt-Batterie geheizt. Die beiden Anodenkreise waren ebenfalls parallel geschaltet. Als Spannungsquelle diente eine kleine Akkumulatorenbatterie, von der variable Spannungen bis zu 60 Volt abgenommen werden konnten. Um die Anordnung als Kompensationsmethode benutzen zu können, waren in die beiden Anodenkreise zwei gleiche Widerstände (zweimal 1000 Ω, bei manchen Versuchen auch zweimal 100 Ω) eingeschaltet, deren anodenseitige Enden mit einem Galvanometer verbunden waren. Durch die Vorschaltwiderstände in den Heizstromkreisen wurde die Elektronenemission in beiden Kingdonkäfigen bei abgesperrtem Strahl gleich gemacht. Dann bleibt das Galvanometer in Ruhe. Ändert sich nun der Strom im Meßkäfig dadurch, daß der beim Öffnen der Klappe eintretende Molekularstrahl einen Gasdruck erzeugt, so zeigt das Galvanometer einen Ausschlag an. Es sind natürlich auch andere Schaltungen möglich, wir haben die oben angegebene der Einfachheit halber gewählt.

Durchführung der Versuche. Bei der Durchführung der Versuche wurden die Kingdonkäfige zunächst ausgeheizt, d. h. durch Elektronenbombardement längere Zeit auf Rotglut erhitzt. Hierzu wurde in der Schaltung (s. Fig. 4) die Anodenbatterie durch eine kleine Hochspannungsmaschine (etwa 1500 Volt und 30 mA) ersetzt. Die Güte des erreichten Vakuums wurde dadurch kontrolliert, daß in der üblichen Weise der Emissionsstrom I als Funktion der Anodenspannung V untersucht und festgestellt wurde, ob sich eine reine Raumladungskurve ergab, bei der I proportional $V^{3/2}$ ist. Fig. 5 zeigt, daß wir diesen Fall erreicht haben. Zum

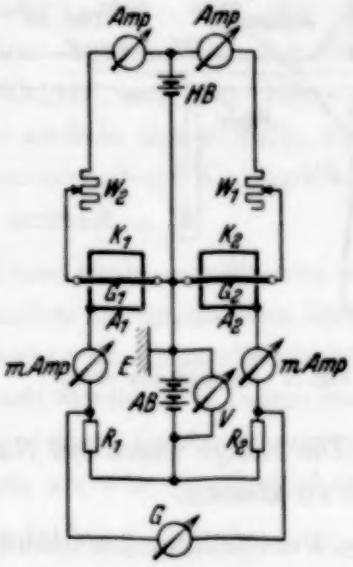


Fig. 4. Schaltschema.
K_1 Meßkäfig, K_2 Kompensationskäfig, G_1, G_2 Glühdrähte, A_1, A_2 Anodenzylinder, HB Heizbatterie, AB Anodenbatterie, W_1, W_2 Vorschaltwiderstände, R_1, R_2 feste Widerstände, V Voltmeter, Amp Amperemeter, $MAmp$ Milliamperemeter, G Galvanometer, E Erdung.

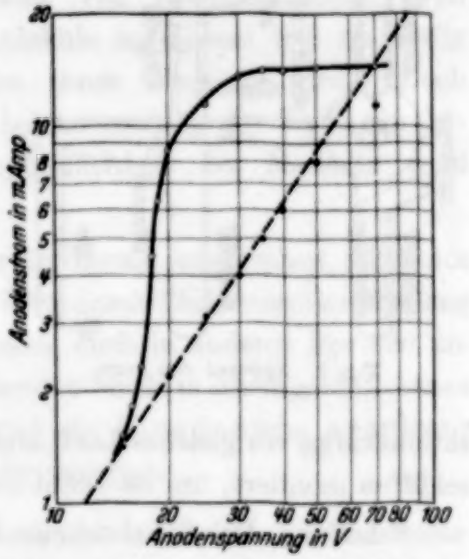


Fig. 5. Anodenstrom als Funktion der Anodenspannung.
● Im Vakuum,
○ in etwa 10^{-6} mm Quecksilberdampf.

Vergleich ist auch eine Stromspannungskurve eingezeichnet, die bei Zulassung von etwas Hg-Dampf (etwa 10^{-6} mm Druck) aufgenommen wurde.

Diese Kurven zeigen, daß das Maximum der Empfindlichkeit bei etwa 20 Volt Anodenspannung liegt, wo ein Quecksilberdampfdruck von etwa 10^{-6} mm den Emissionsstrom von 2 auf 8 mA erhöht. Die Versuche ergaben denn auch eine außerordentlich hohe Empfindlichkeit Molekularstrahlen gegenüber. Wir konnten z. B. einen Quecksilberstrahl noch gut messen, bei dem der „Ofen" auf -30^0 C gehalten wurde, was einem durch den Strahl im Kingdonkäfig erzeugten Druck von etwa $4 \cdot 10^{-11}$ mm ent-

spricht[1]). Dieser Druck ist gegeben durch die Formel $p = \frac{\varrho}{r^2} \cdot \varkappa \cdot p_0$, wobei ϱ der Durchmesser des Ofenlochs (1,5 mm), r die Länge des Strahls (250 mm), $\varkappa$ der auf S. 137 erwähnte $\varkappa$-Faktor und p_0 der Dampfdruck des Quecksilbers bei — 30° C ($6 \cdot 10^{-6}$ mm) ist. Dabei war die Empfindlichkeit des Galvanometers noch lange nicht voll ausgenutzt (nur zu etwa $^1/_{10}$), doch machten sich bei dieser Empfindlichkeit schon Störungen bemerkbar, die eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit unzweckmäßig erscheinen ließen. Diese Störungen waren aber offenbar nicht prinzipieller Natur, sondern rührten hauptsächlich von den schlechten Kontakten der Schiebewiderstände in den Heizstromkreisen her. Sie sollten sich also noch erheblich verkleinern lassen. Bei Anwendung der Tykocinski-Tykocinerschen Methode würden alle solchen Störungen automatisch eliminiert werden.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit von Stromstärke und Anodenspannung. Je größer bei sonst gleichen Bedingungen der Emissionsstrom ist, desto größer ist natürlich auch die Empfindlichkeit. Dies zeigt Tabelle 1. Hat man jedoch die Emission so weit gesteigert, daß der Strom durch die Raumladung begrenzt wird, so ist eine weitere Steigerung nicht mehr möglich.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Stromstärke.

Anodenspannung Volt	Emissionsstrom mA	Ausschlag cm
20	1,38	1,0
20	1,68	4,5
20	2,0	10,5
20	2,08	11,0
20	2,3	12,8

Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Anodenspannung ist ebenfalls leicht zu übersehen. An und für sich ist es günstig, mit möglichst kleiner Anodenspannung zu arbeiten, weil dann die Raumladung am wirksamsten ist. Andererseits muß aber die Anodenspannung mindestens so groß sein, daß die Elektronen die Moleküle ionisieren können. Das Maximum der Empfindlichkeit liegt dementsprechend bei konstanter Stromstärke etwas über der Ionisierungsspannung der Strahlmoleküle (s. Tabelle 2).

[1]) Bei wirklichen Molekularstrahlversuchen würde man p_0 natürlich nicht gleich $6 \cdot 10^{-6}$ mm, sondern unter den gegebenen Bedingungen etwa gleich 10^{-2} mm gewählt haben, ein Promille des Strahles wäre also noch bequem meßbar gewesen.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Anodenspannung bei konstant gehaltenem Emissionsstrom.

Emissionsstrom mA	Anodenspannung Volt	Ausschlag cm
1,4 *)	14 *)	(1,2)
1,58	16	5,2
1,58	18	6,1
1,58	20	2,7
1,58	22	1,0
1,58	24	0,3

*) Anmerkung: Bei 14 Volt Anodenspannung konnte der Emissionsstrom nicht über 1,4 mA gesteigert werden.

Steigert man bei konstantem Heizstrom die Anodenspannung, so nimmt die Empfindlichkeit zunächst (bis etwa 20 Volt) sehr stark zu (s. Tabelle 3), da einerseits die Ionisation stärker wird, andererseits der Emissionsstrom und die Raumladung zunehmen. Bei weiterer Steigerung der Anodenspannung (etwa von 20 bis 30 Volt) ändert sich die Empfindlichkeit nur noch unwesentlich, dafür nehmen aber die Störungen sehr stark zu, so daß der günstigste Arbeitsbereich in der Nähe von 20 Volt liegt.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Anodenspannung bei konstant gehaltenem Heizstrom.

Heizstrom Amp.	Anodenspannung Volt	Emissionsstrom mA	Ausschlag cm
1,5	12	1,08	0,1
	13	1,19	2,2
	15	1,45	17,6
	18	1,89	80
	20	2,23	84
	25	3,4	120
1,35	20	2,1	28
	30	3,7	28

Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Druck: Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Druck konnten wir mit unserer Anordnung nur roh bestimmen, indem wir die Temperatur des Ofens variierten. Immerhin zeigen die Messungen deutlich, daß die Empfindlichkeit mit abnehmender Strahlintensität bzw. mit abnehmendem Druck wächst. Das ist auch zu erwarten, weil ja die Lebensdauer der Ionen hauptsächlich durch die Zusammenstöße mit den Molekülen begrenzt wird. Es wird also voraussichtlich zweckmäßig sein, bei quantitativen Intensitätsmessungen einen

kleinen konstanten Zusatzdruck zu verwenden, wodurch man, allerdings auf Kosten der Empfindlichkeit, der Strahlintensität proportionale Ausschläge erreichen könnte. Im allgemeinen wird auch in diesem Falle die Empfindlichkeit noch bei weitem ausreichen, sollte es jedoch in einem speziellen Falle auf äußerste Empfindlichkeit ankommen, so könnte man natürlich den Apparat eichen und die gemessenen Intensitäten danach umrechnen.

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, daß es sich nur um orientierende Vorversuche handelt und daß auch die in den Tabellen angegebenen Werte nur aus rohen Messungen herrühren. Die Methode bedarf somit noch gründlicher weiterer Durcharbeitung, immerhin genügen die bisherigen Resultate, um zu zeigen, daß sie durchaus brauchbar und tatsächlich so außerordentlich empfindlich ist, wie wir erwarteten. An ihrer allgemeinen Anwendbarkeit besteht wohl kein Zweifel. Um wenigstens noch ein Beispiel ganz anderer Art zu untersuchen, haben wir auch Strahlen aus Benzophenon gemessen, die ähnliche Resultate ergaben. Es ist zu erwarten, daß die Methode am empfindlichsten ist bei Stoffen mit kleiner Ionisierungsspannung und großem Molekulargewicht, wogegen sie für leichte Gase (Wasserstoff, Helium) viel unempfindlicher sein wird. Aber selbst in diesen ungünstigen Fällen wird sie voraussichtlich die bisherigen Methoden an Empfindlichkeit erreichen, bei Anwendung des Kunstgriffs von Tykocinski-Tykociner sogar übertreffen. Übrigens besteht gerade bei diesen leichten Gasen, wie eingangs erwähnt, kein besonderes Bedürfnis nach einer neuen Methode.

(Mitteilung aus dem Seminar für Theoretische Physik zu Greifswald und der Wissenschaftlichen Abteilung der Siemens-Schuckert-Werke A.-G. in Berlin-Siemensstadt.)

Über die Glimmentladung bei hohen Drucken.

Von **A. v. Engel, R. Seeliger** und **M. Steenbeck**
in Berlin-Siemensstadt und Greifswald.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1933.)

Es wird die kathodische Stromdichte einer normalen Glimmentladung zwischen Kupferelektroden in Luft und Wasserstoff über einen größeren Druckbereich (10 bis 760 mm Hg) bestimmt und die Meßergebnisse mit den Versuchen von Thoma und Heer verglichen. Ferner wird die Druckabhängigkeit der normalen Stromdichte nach dem Ähnlichkeitsgesetz berechnet unter Berücksichtigung der Temperaturerhöhung bzw. Dichteverminderung im Fallraum, die insbesondere bei höheren Drucken beträchtlich ist. Orientierende Versuche über den Umschlag der Glimm- in die Bogenentladung bei veränderlicher kathodischer Kühlung (Kühlflüssigkeit, rotierende Kathode) zeigen, daß noch keine Entscheidung zwischen thermischer und autoelektrischer kathodischer Elektronenbefreiung zu fällen ist. Drehspiegelaufnahmen einer Wechselstromglimmentladung bei verschiedener Stromstärke zeigen nach dem Stromnulldurchgang den Übergang der Bogenwiederzündung in den Funkendurchschlag.

1. Einleitung. Thoma und Heer haben kürzlich über eine „stromstarke Glimmentladung bei Atmosphärendruck, eine neue Entladungsform" berichtet[1]). Schon W. Grotrian[2]) hat 1915 bei seinen Untersuchungen über lange Gleichstromlichtbogen eine Glimmentladung in Stickstoff von Atmosphärendruck bei Strömen bis 0,8 Amp. und 20 cm Elektrodenabstand eindeutig beschrieben, was offenbar Thoma und Heer entgangen ist. Es handelt sich bei dieser Entladungsform um eine „normale" Glimmentladung (also um eine Entladung mit nicht völlig bedeckter Kathode und normalem Kathodenfall), wie man bereits durch visuelle Beobachtungen bei verschiedenen Gasdrucken erkennt. Beginnt man bei tiefen Drucken von einigen Millimetern Hg und steigert allmählich den Druck, so sieht man, daß bis hinauf zu Atmosphärendruck im Aussehen der einzelnen Entladungsteile keine irgendwie wesentlichen und über Quantitatives hinausgehenden Änderungen eintreten und daß sich insbesondere der Kathodendunkelraum vollständig kontinuierlich zusammenzieht. Die

[1]) H. Thoma u. L. Heer, ZS. f. techn. Phys. **13**, 464, 1932; L. Heer, Arch. f. Elektrot. **17**, 196, 1933.

[2]) W. Grotrian, Ann. d. Phys. (4) **47**, 41, 1915.

Charakteristik setzt sich in der Hauptsache zusammen aus dem normalen Kathodenfall und aus dem Spannungsfall in der positiven Säule; insbesondere Messungen der Brennspannung bei verschiedenen Elektrodenabständen zeigen dies unmittelbar. Für den normalen Kathodenfall — der Anodenfall dürfte relativ klein sein — kann man bereits aus den von Grotrian und Thoma und Heer angegebenen geradlinigen

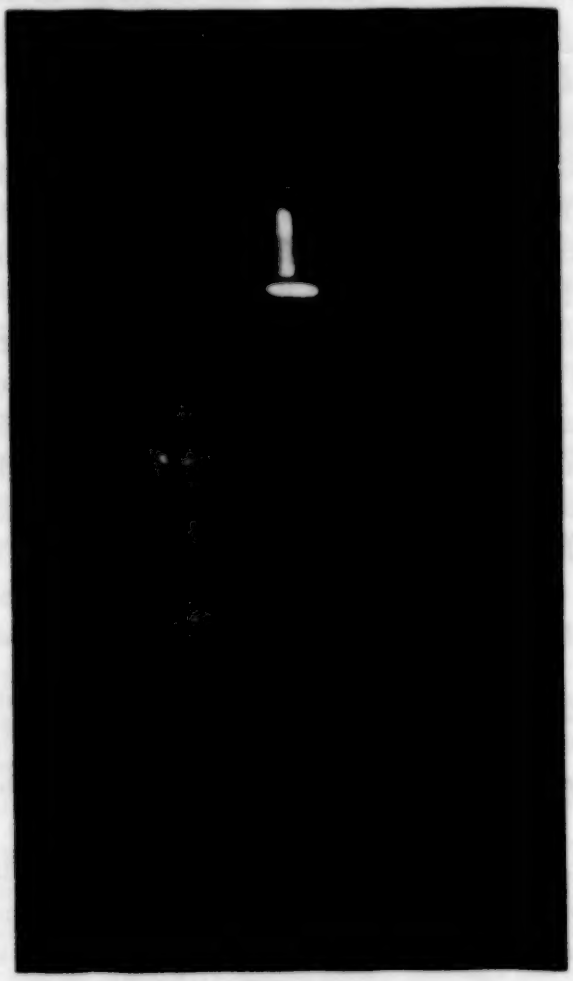


Fig. 1. Vergrößerte Aufnahme (4 : 1) einer Glimmentladung zwischen gekühlten Kupferelektroden in atmosphärischer Luft. Brennspannung 460 Volt bei 0,1 Amp.; Kathode unten.

Kennlinien Werte entnehmen, die gut mit den bei tiefen Drucken in der Glimmentladung erhaltenen übereinstimmen und jedenfalls sicher zeigen, daß der Kathodenfall hier weit oberhalb der kleinen Kathodenfallwerte der Bogenentladung liegt. Von entladungstheoretischen Gesichtspunkten aus ist diese Möglichkeit, eine Glimmentladung bei Atmosphärendruck (und natürlich sicher auch noch bei höheren Drucken) zu erhalten, in erster

Linie nach zwei Seiten hin von Interesse. Zunächst ist damit die Möglichkeit gegeben, die Eigenschaften der normalen kathodischen Entladungsteile, und zwar vor allem ihre Ähnlichkeitseigenschaften über einen sehr viel größeren Druckbereich hin studieren zu können als bisher. Zweitens aber ergeben sich durch eine Diskussion der Existenzbedingungen der Hochdruckglimmentladung einerseits, der Bogenentladung andererseits interessante Hinweise auf die Theorie der Vorgänge an der Bogenkathode.

Vorausgeschickt sei noch eine Beschreibung des Aussehens der Glimmentladung bei Atmosphärendruck an Hand einer in Fig. 1 vergrößert reproduzierten photographischen Aufnahme (Gleichstrom von 0,1 Amp. Generatorspannung 600 Volt, Brennspannung 460 Volt, Elektrodenabstand 2 mm, Elektroden aus Kupferblech von 0,5 mm Dicke an der Kathode und 1 mm Dicke an der Anode, beide Elektroden wassergekühlt). Man erkennt deutlich die nach der Kathode hin sich etwas verbreiternde positive Säule, den scharfen anodischen Ansatzpunkt der Entladung (der an der Anodenoberfläche einen Reflex erzeugte) sowie einen Dunkelraum zwischen der Säule und einem scheinbar dicht auf der Kathode aufsitzenden hellen, scheibenförmigen Lichtgebilde (Dicke je etwa 0,2 mm). Den Dunkelraum wird man zu deuten haben als den Faradayschen Dunkelraum (während der eigentliche Kathodendunkelraum offenbar zu dünn ist, um sichtbar zu sein) und wird demgemäß das kathodische Lichtgebilde mit dem negativen Glimmlicht identifizieren.

2. *Die normale Stromdichte.* Einen Beitrag zu dem ersteren Programmpunkt kann man am einfachsten erhalten durch eine Untersuchung der Abhängigkeit der normalen Stromdichte vom Druck. Thoma und Heer haben derartige Messungen bereits angestellt; da ihre diesbezüglichen Angaben jedoch nur sehr knapp sind und die mitgeteilten Zahlenwerte erheblich (bei niedrigen Drucken sogar größenordnungsmäßig) von den von uns erhaltenen abweichen, teilen wir unsere Ergebnisse hier mit.

Zur Untersuchung diente ein kugeliges Entladungsgefäß mit einem geeignet angebrachten planparallelen Beobachtungsfenster. Die Kathode war ein Kupferrohr von 4,5 cm Weite, das vorne durch eine etwa 1 mm dicke ebene Platte verschlossen war, auf der die Entladung ansetzte; das Rohr und die Platte wurden innen kräftig gekühlt durch einen Kühlwasserstrom. Als Anode diente ein ebenfalls innen durch Wasser gekühltes Messingrohr von 1 cm Weite, dessen halbkugeliges Abschlußstück bei allen Messungen 1 cm Abstand von der Kathodenplatte hatte. Die Ausmessung der auf der Kathode von der Entladung bedeckten Fläche geschah in der Weise, daß

diese (leuchtende) Fläche etwa 10- bis 20mal vergrößert scharf auf eine Mattglasscheibe abgebildet und dort nachgezeichnet wurde. Dann wurde die Zeichnung auf Papier übertragen und durch Auswägen die Flächengröße bestimmt. Dieses Verfahren liefert schon bei Mittelung über fünf Einzelwerte bis auf einige Prozente richtige Werte. Es setzt natürlich voraus, daß die Bedeckungsfläche ihre Form und Lage auf der Kathode nicht so rasch ändert, daß ein Nachzeichnen dadurch gestört oder überhaupt unmöglich gemacht wird. Leider ist dies bei den meisten Kombinationen von Kathodenmetallen und Gasen bei höheren Drucken der Fall. Versuche, die Bedeckungsfläche dann durch photographische Momentaufnahmen zu fixieren[1]), scheiterten zunächst noch an der zu geringen Lichtstärke. Untersucht werden konnten Cu in Luft bei allen Drucken bis hinauf zu Atmosphärendruck und Cu in Wasserstoff bis hinauf zu einem Druck von 200 mm Hg. Für Ag in Luft und Au in Wasserstoff wird die Bedeckung schon bei einigen Zentimetern Hg zu unruhig, für Au in Luft schon bei etwa 1 cm Hg. Warum sich die verschiedenen Kathodenmetalle und Gase hinsichtlich der Fixierung der Bedeckungsfläche auf der Kathode so verschieden verhalten, ist sicher weiterer Untersuchung wert. (Möglicherweise Erleichterung des Wanderns durch Gasströmungen, Erschwerung durch Festbrennen an Oxydflächen oder anderen Stellen mit kleinerer Austrittsarbeit.)

Aber auch bei den genannten Kombinationen Cu in Luft und Cu in Wasserstoff zeigten sich eine Reihe von sehr störenden Komplikationen. Zunächst zeigte sich, daß auch bei sorgfältiger anfänglicher Reinigung der Kathode und der Gase reproduzierbare Ergebnisse auch nicht annähernd zu erhalten waren, sondern daß die Stromdichtewerte eine außerordentlich große Streuung aufwiesen. Wie systematische Versuche ergaben und das in Fig. 2 gezeichnete Beispiel von hintereinander im Verlauf von etwa 10 Minuten aufgenommenen Meßpunkten zeigt, handelt es sich dabei augenscheinlich um typische Nachwirkungseffekte, bedingt durch Veränderungen der Kathodenoberfläche oder des Gases durch die Entladung. Wie sich weiter zeigte, sind in erster Linie Änderungen (wahrscheinlich chemischer Art) auf der Kathodenoberfläche dafür verantwortlich (in Luft z. B. Reaktionen mit den in sichtbarer Menge gebildeten Stickoxyden). So blieb nichts anderes übrig, als nach jeder Einzelmessung die Apparatur auseinanderzunehmen, die Kathode durch sorgfältiges Putzen zu reinigen und neues Gas einzufüllen. Nur durch dieses natürlich recht zeitraubende Verfahren

[1]) A. v. Muralt, Ann. d. Phys. **85**, 1117, 1928.

konnte eine erträgliche Reproduzierbarkeit der Stromdichtewerte bis auf etwa 5 bis 10% erreicht werden. Eine zweite Komplikation liegt darin, daß die Bedeckung häufig Inhomogenitäten zeigt in Gestalt eines helleren scharfen Innenteils und eines angelagerten mehr oder weniger diffusen Saumes. Bei längerer Brenndauer verschwindet dieser Saum und die Bedeckung zieht sich auf den inneren Teil zusammen; die Unsicherheiten, die hereinkommen durch die Bewertung, was nun bei der Stromdichtemessung als Bedeckungsfläche zu gelten hat, sind in der angegebenen Fehlergrenze von maximal etwa 10% jedoch bereits eingeschlossen. Wichtiger und interessanter als dies ist eine dritte Komplikation. Es ergab sich nämlich, daß die bedeckte Fläche durchaus nicht für alle Stromstärken proportional

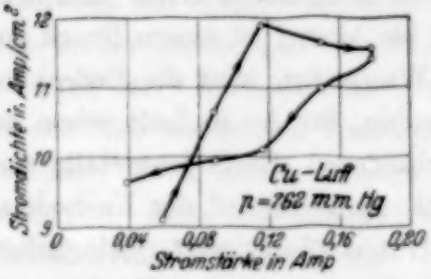


Fig. 2. Hysteresebehaftete Stromabhängigkeit der normalen kathodischen Stromdichte einer atmosphärischen Glimmentladung. (Ordinatennullpunkt unterdrückt.)

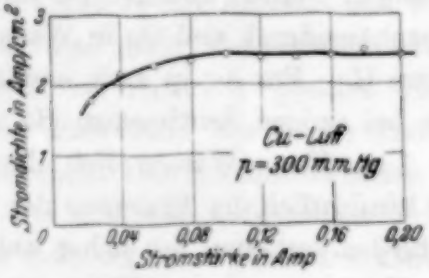


Fig. 3. Hysteresefreie Stromstärkeabhängigkeit der kathodischen Stromdichte einer normalen Glimmentladung (erreicht durch kurze Einschaltdauer und Reinigung der Entladungsstrecke).

der Stromstärke, d. h. die normale Stromdichte keineswegs eine Konstante ist. Sie steigt vielmehr, und zwar bei allen untersuchten Drucken zwischen 10 und 760 mm Hg, mit der Stromstärke an und wird erst bei Stromstärken von der Größenordnung 100 mA praktisch konstant, wie die Fig. 3 an einem Beispiel (Cu in Luft von 300 mm Hg) zeigt. Im einzelnen wurde dieser Effekt, der übrigens schon von v. Muralt, l. c., bei tieferen Drucken gefunden und eingehend untersucht worden ist, noch nicht weiter verfolgt. Von Interesse würde hier vor allem sein, festzustellen, wie er vom Druck abhängt. Er findet seine Erklärung, worauf v. Muralt ebenfalls schon hingewiesen hat, in einer Abnahme der Stromdichte vom Zentrum nach dem Rand der Bedeckungsfläche und vermutlich einmal in der verschiedenen effektiven Länge der Stromlinien zwischen der Anode und den einzelnen Flächenelementen der Bedeckungsfläche, ferner in der verschiedenen seitlichen Abdiffusion der Ladungsträger. Für die Auswertung der Ergebnisse kommen deshalb nur die konstanten Endwerte der Stromdichte in Betracht.

Für eine übersichtliche Darstellung empfiehlt es sich nach Reger, Schmekel und Seeliger[1]), die Stromdichte j (Amp./cm²) gegen den Druck p (mm Hg) in doppelt logarithmischen Koordinaten aufzutragen. Fig. 4 zeigt diese Darstellung für Kupfer in Luft und Wasserstoff und am Anfang und Ende die einer Proportionalität mit p^2 bzw. $p^{4/3}$ entsprechenden Geraden. Wie man unmittelbar erkennt, folgt die Stromdichte nur bei kleinen Drucken dem nach den Ähnlichkeitsgesetzen zu erwartenden p^2-Gesetz; mit zunehmendem Druck nimmt der Exponent ab und nähert sich dem Wert $^4/_3$. Man darf also jedenfalls nicht mehr allgemein nach dem Quadratgesetz von Stromdichtemessungen bei kleinen Drucken extrapolieren[2]). Welche Fehler dabei entstehen können, möge das Beispiel Cu in Luft zeigen. Aus der Stromdichte $j = 0{,}011$ Amp./cm² bei 10 mm Druck würde sich bei Atmosphärendruck eine Stromdichte von 64 Amp./cm² ergeben, also ein rund achtmal größerer Wert als der tatsächliche von 8,4 Amp./cm².

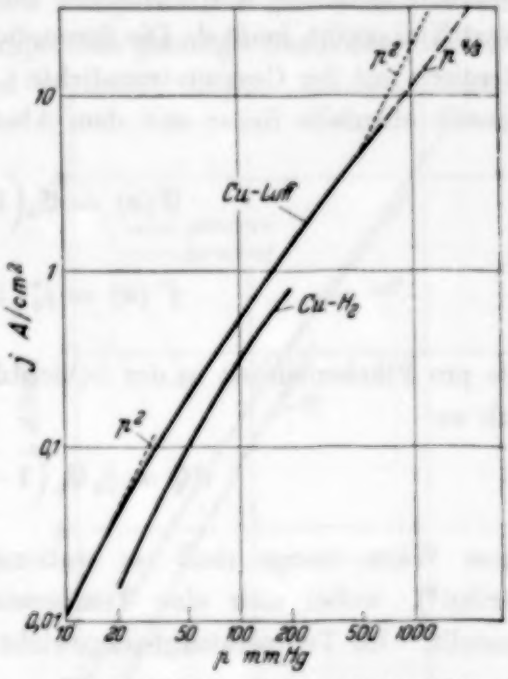


Fig. 4. Experimentell ermittelter Verlauf der kathodischen Stromdichte j einer normalen Glimmentladung in Abhängigkeit vom Gasdruck p für Cu in Luft und H_2.

Zur Prüfung der Frage, ob diese Abnahme der normalen Stromdichte auf eine Abnahme der Gasdichte im Fallgebiet zurückgeführt werden kann, wollen wir eine vereinfachte Rechnung ausführen. Wir setzen voraus, daß eine so ausgedehnte Entladung verwendet wird, daß die Entladung als lineares Problem behandelt werden kann. Tatsächlich ist dies gemäß Fig. 1 auch der Fall. Wir nehmen weiter an, daß die Erwärmung des Gases im Fallgebiet im wesentlichen nur durch die Reibung der positiven Ionen im neutralen Gas erfolgt[3]). Es wird weiter der Feldverlauf der normalen

[1]) R. Seeliger u. Mitarbeiter, Ann. d. Phys. **73**. 249. 1924; **83**. 535. 1927; **86**. 1089. 1928.

[2]) W. Rogowski, Arch. f. Elektr. **25**. 573. 1931.

[3]) Siehe auch I. Runge, ZS. f. Phys. **63**. 174. 1930.

Entladungen nach Messungen von Aston und Brose[1]) als linear mit dem Kathodenabstand fallend angenommen. Die Feldstärke an der Kathodenoberfläche heißt $\mathfrak{E}_0$. Die Fallraumdicke, also der Abstand zwischen Kathode und derjenigen Stelle, wo der lineare Feldverlauf den Wert Null ergibt, heißt d. Die Stromdichte der positiven Ionen j^+ (praktisch identisch mit der Gesamtstromdichte j_0 an der Kathodenoberfläche) nimmt danach ebenfalls linear mit dem Abstand x ab. Wir setzen demnach an

$$\mathfrak{E}(x) = \mathfrak{E}_0\left(1 - \frac{x}{d}\right), \tag{1}$$

$$j^+(x) = j_0^+\left(1 - \frac{x}{d}\right). \tag{2}$$

Die pro Flächeneinheit in der Schichtdicke $\mathrm{d}x$ erzeugte Wärme $\mathrm{d}Q$ ergibt sich zu

$$\mathrm{d}Q = j_0 \mathfrak{E}_0 \left(1 - \frac{x}{d}\right)^2 \cdot \mathrm{d}x. \tag{3}$$

Diese Wärmemenge muß im stationären Fall zur Kathode abgeleitet werden[2]), wobei sich eine Temperatur T_k an der Kathodenoberfläche einstellt. Im Temperaturgleichgewicht muß dann gelten

$$\mathfrak{E}(x) j^+(x) + \lambda(T) \frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}x^2} + \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)^2 = 0, \tag{4}$$

wobei λ die Wärmeleitfähigkeit des Gases ist. Die Temperaturabhängigkeit von λ wurde experimentell zwischen proportional $\sqrt{T}$ und proportional T (meist näher proportional T) gefunden. Wir rechnen im folgenden daher mit

$$\lambda(T) = \alpha T. \tag{5}$$

Später wird sich zeigen, daß eine andere Berücksichtigung von $\lambda(T)$ an den zahlenmäßigen Ergebnissen wenig ändert.

Die Lösung der Gleichung (4) mit den Grenzen

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x} = 0 \text{ für } x = d \text{ und } T = T_k \text{ für } x = 0 \tag{6}$$

lautet:

$$T_x - T_k = d\left(\frac{2x}{d} - \frac{x^2}{d^2}\right)\sqrt{\frac{\mathfrak{E}_0 j_0}{6\alpha}}. \tag{7}$$

---

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 526, 1911; E. Brose, Ann. d. Phys. **58**, 731, 1919.

[2]) Vom Wärmestrom aus dem Fallraum in die Säule soll wegen der vermutlich höheren Säulentemperatur (Bogensäule) abgesehen werden.

Der sich einstellende Temperaturverlauf ergibt im größten Teil des Fallraumes eine einigermaßen konstante Temperatur, die in der Nähe der Kathode ziemlich rasch abfällt. Um die Rechnung zu vereinfachen, wird weiterhin mit der linear gemittelten Temperatur $\overline{T}$ gearbeitet; es wird angenommen, daß die zu dieser Temperatur gehörige Gasdichte nach den Ähnlichkeitsgesetzen die Stromdichte j und die Fallraumdicke d bestimmt. Die lineare Mittelung ergibt

$$\overline{T} = T_k + \frac{2}{3} d \sqrt{\frac{\mathfrak{E}_0 j_0}{6\alpha}}. \quad (8)$$

Diese Gleichung enthält $\overline{T}$ außer auf der linken Seite implizit noch in den Größen d, j_0 und $\mathfrak{E}_0$. Nach den Ähnlichkeitsgesetzen wird nun gefordert

$$j_0 = j_1 \left(\frac{p T_1}{\overline{T}}\right)^2, \quad (9)$$

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{E}_1 \left(\frac{p T_1}{\overline{T}}\right), \quad (10)$$

$$d = d_1 \left(\frac{\overline{T}}{p T_1}\right). \quad (11)$$

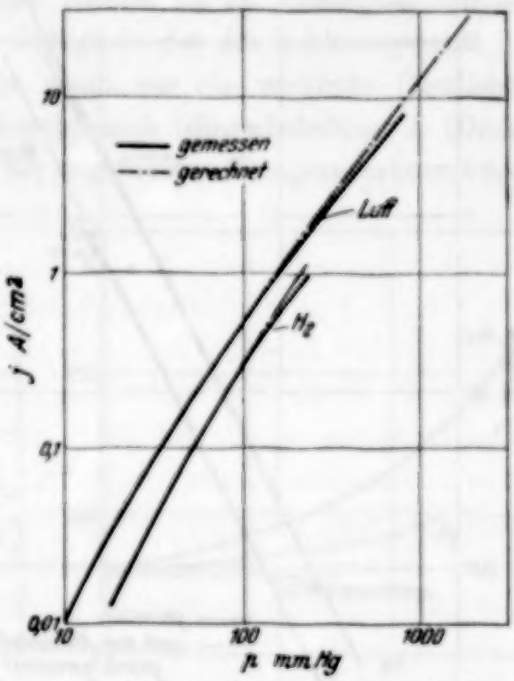


Fig. 5. Vergleich zwischen gemessenem und mit Dichtekorrektur berechnetem Verlauf der normalen kathodischen Stromdichte j mit dem Gasdruck p für Cu in Luft und H_2.

Darin bedeuten j_1, $\mathfrak{E}_1$, d_1 die Werte der normalen Entladung beim Druck $p = 1$ und der Temperatur T_1 (beispielsweise 1 mm Hg und Zimmertemperatur). Ferner gilt bei dem angenommenen linearen Feldverlauf die Gleichung

$$V_k = \frac{1}{2} \mathfrak{E}_0 d, \quad (12)$$

worin V_k der Kathodenfall ist. Setzt man diese Werte ein, so erhält man eine Abhängigkeit zwischen der mittleren Temperatur $\overline{T}$ und dem Gasdruck p:

$$\overline{T} - T_k = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{V_k j_1 d_1}{3\alpha}} \sqrt{\frac{p T_1}{\overline{T}}}. \quad (13)$$

Ersetzt man in dieser Gleichung aus (9) $\overline{T}$ durch die Stromdichte an der Kathodenoberfläche j_0, so erhält man

$$p = \frac{T_k}{T_1} \sqrt{\frac{j_0}{j_1}} + \frac{2}{3 T_1} \sqrt{\frac{V_k j_1 d_1}{3\alpha}} \sqrt[4]{\left(\frac{j_0}{j_1}\right)^3}. \quad (14)$$

Für kleine Werte von j_0 verschwindet $j_0^{3/4}$ gegen $j_0^{1/2}$; das erste Glied rechts überwiegt, d. h. die Stromdichte steigt proportional mit dem Quadrat des Druckes, wie es das Ähnlichkeitsgesetz ohne Druckkorrektur vorschreibt. Für große Werte von j_0 überwiegt hingegen das zweite Glied: die Stromdichte nimmt dann nur noch mit $p^{4/3}$ zu (vgl. Fig. 4).

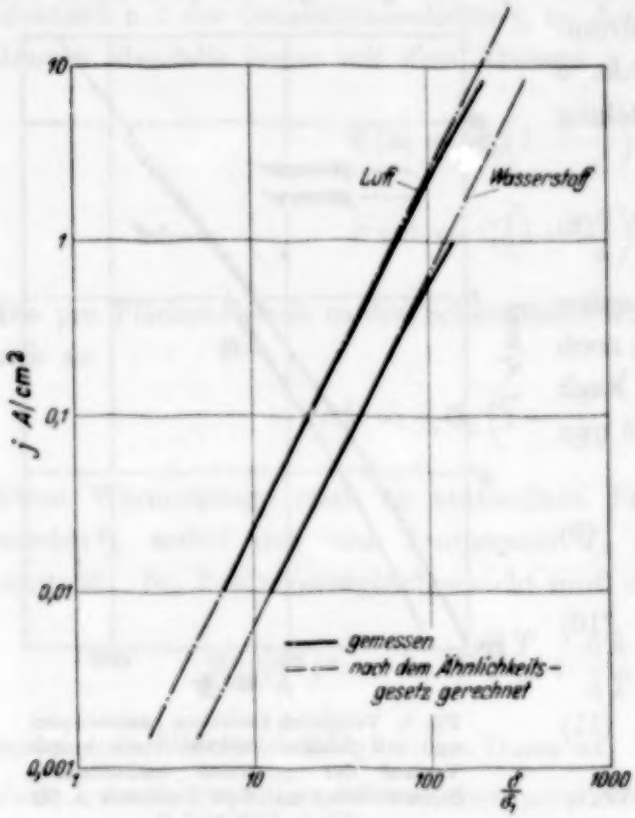


Fig. 6. Normale kathodische Stromdichte j für Cu in Luft und H_2, abhängig von der reduzierten Gasdichte δ/δ_1; (δ_1 = Gasdichte bei $p = 1$ mm Hg und 12° C).

In Fig. 5 sind die Meßergebnisse und die nach Gleichung (14) errechneten Beziehungen zwischen j und p für Luft und Wasserstoff aufgetragen, in Fig. 6 ist die Abhängigkeit der Stromdichte von der reduzierten Gasdichte, d. i. der auf die Dichte δ_1 ($p = 1$ mm Hg, 12° C) bezogenen mittleren Gasdichte δ im Fallraum dargestellt. Dabei ist für Luft bzw. H_2 gesetzt:

$V_k = 250$ bzw. 250 Volt.

$\alpha = 7{,}0 \cdot 10^{-7}$ bzw. $5{,}6 \cdot 10^{-6}$ W/cm · Grad².

$d_1 = 0{,}23$ bzw. 0,70 cm · mm Hg.

$T_1 = 285°$ K.

Die Stromdichte j_1 ist aus den vorliegenden Messungen selbst entnommen und ergibt sich nach Eliminierung der Temperaturerhöhung zu

$$j_1 = 2{,}48 \cdot 10^{-4} \text{ bzw. } 6{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ Amp./cm}^2 \text{ (mm Hg)}^2.$$

Die Kathodenoberflächentemperatur T_k ist für 1 mm dickes Kupferblech bei 12° C Kühlwassertemperatur und der Wärmeleitfähigkeit des Kupfers von 3,77 W/cm · Grad berechnet. Fig. 7 zeigt die Kathodentemperatur in Abhängigkeit vom Gasdruck.

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den gerechneten Werten ist bis etwa $p = 300$ mg Hg vollständig. Für höhere Drucke errechnet man eine ein wenig zu hohe Stromdichte: die Gasdichte erscheint

also zu hoch, die Übertemperatur zu klein. Das muß eintreten, weil wir bei der benutzten Proportionalität zwischen λ und T bei hohen Temperaturen mit etwas zu großer Wärmeleitfähigkeit rechnen. Eine Nachrechnung zeigt, daß eine etwas andere Wahl des α (etwa 1 : 2) an der Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung kaum etwas ändert. Als Ergebnis der Rechnung läßt sich also aussagen, daß vorerst bis zu Atmosphärendruck hinauf kein Grund vorliege, an der Gültigkeit der Ähnlichkeitsgesetze im Glimmkathodenfallgebiet zu zweifeln, wenn nur die wirkliche Gasdichte richtig eingesetzt wird. Übrigens gehorcht auch Glimmlichtlänge D (Dicke der leuchtenden Kathodenhaut) mit der angeführten Temperaturkorrektion

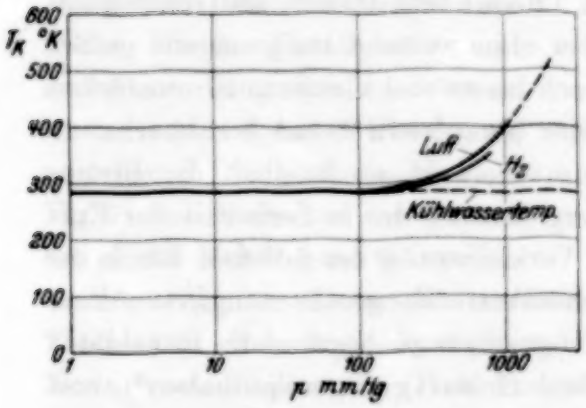


Fig. 7. Berechnete Abhängigkeit der kathodischen Oberflächentemperatur T_k im Glimmansatz der normalen Entladung vom Gasdruck p in Luft und Wasserstoff für Cu-Elektroden von 1 mm Wandstärke.

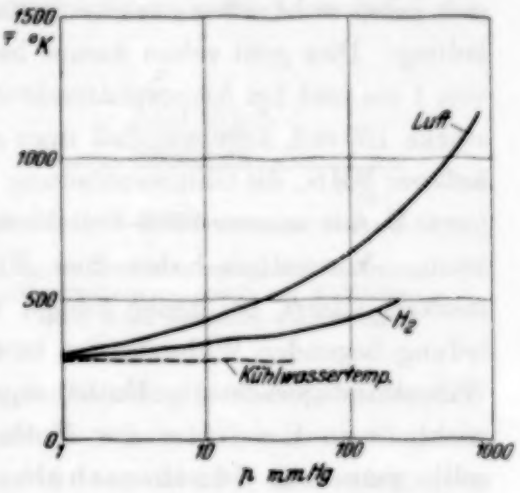


Fig. 8. Berechnete mittlere Gastemperatur $\bar{T}$ im Fallraum in einer normalen Glimmentladung an Cu-Kathode in Luft und Wasserstoff in Abhängigkeit vom Gasdruck p.

den Ähnlichkeitsgesetzen. In Luft $p = 760$ mm findet man $D \sim 1$ bis $2 \cdot 10^{-2}$ cm. pD ergibt sich nach Temperaturkorrektion ($\sim 1 : 4$) zu $\sim 1{,}9$ bis 3,8 cm · mm Hg gegenüber Messungen bei vermindertem Druck[1]) von $\sim 1{,}6$ bis 2,5 cm · mm Hg.

Fig. 8 zeigt die nach Gleichung (13) errechneten mittleren Temperaturen im Fallgebiet als Funktion des Gasdruckes. Bereits bei Drucken von einigen mm Hg in Luft treten erhebliche Übertemperaturen auf, so daß für die Bestimmung der ohne Temperaturfälschung geltenden Werte von j_1 und d_1 entweder mit noch wesentlich kleineren Drucken gearbeitet werden sollte oder die Korrektur etwa in der hier angegebenen Weise durchgeführt

[1]) R. Seeliger, Gasentladungen. Leipzig. Joh. Ambr. Barth. 1927.

werden müßte. Vor allem Güntherschulze[1]) hat auf diese Tatsache bereits wiederholt hingewiesen. Durch die vorliegenden Betrachtungen läßt sich der Einfluß der Gasverdünnung zahlenmäßig einigermaßen erfassen.

3. Glimmentladung und Bogenentladung. Von grundsätzlicherem Interesse dürfte der zweite eingangs erwähnte Programmpunkt sein, nämlich eine Untersuchung der Existenzbereiche der Glimm- und der Bogenentladung. Thoma und Heer geben an, daß es sowohl eine obere wie eine untere Grenze für die die Stromstärke gibt, außerhalb welcher die Glimmentladung nicht existenzfähig ist. Was zunächst die untere Grenze anlangt, die mit zunehmendem Elektrodenabstand zunehmen soll, so handelt es sich dabei wohl sicher um eine irrtümliche Deutung des Erlöschens der Entladung. Dies geht schon daraus hervor, daß bei einem Elektrodenabstand von 1 cm und bei Atmosphärendruck Thoma und Heer[2]) als Grenzstromstärke 150 mA angeben, daß man aber ohne weiteres bei genügend großer äußerer EMK. die Glimmentladung noch bis zu viel kleineren Stromstärken (so z. B. mit unserer 3500-Volt-Maschine bis zu etwa 20 mA herab) erhalten kann. Vermutlich haben hier Thoma und Heer lediglich die Stromstärken notiert, bei denen infolge Vergrößerung des in Serie mit der Entladung liegenden Widerstandes bzw. Verkleinerung der äußeren EMK. die Widerstandsgerade die Entladungscharakteristik gerade tangiert. Eine wirkliche in der Natur der Entladungsvorgänge begründete Instabilität sollte man, wie Güntherschulze und Schnitger gezeigt haben[3]), erst bei größenordnungsmäßig kleineren Stromstärken zu erwarten haben.

Viel interessanter ist die Existenz einer oberen Stromstärkengrenze, bei deren Überschreitung, und zwar reversibel, die Glimmentladung in die Bogenentladung umschlägt. Diese Reversibilität tritt besonders eindrucksvoll in Erscheinung in folgendem Versuch. Regelt man die Wärmeableitung von der Kathodenoberfläche durch eine Innenkühlung mit Öl, das durch elektrische Heizung und ein Rührwerk auf einer bestimmten Temperatur gehalten wird, so kann man es erreichen, daß die Entladung von selbst zwischen der Glimmentladungs- und der Bogenentladungsform dauernd wechselt. Es kommt dieser spontane Wechsel der Entladungsformen offenbar zustande durch die folgende Kette von Vorgängen: Glimmentladung

---

[1]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **49**, 358, 1928. In einer hier durchgeführten Berechnung der mittleren Übertemperatur im Fallraum wird mit konstanter Wärmeleitfähigkeit gerechnet, was bei den bei großen Drucken auftretenden hohen Übertemperaturen sicher nicht mehr zulässig ist.

[2]) l. c.

[3]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 333, 1932.

— Selbstaufheizung durch hohen Glimmkathodenfall — Umschlag in die Bogenentladung — kleiner Bogenkathodenfall, Abkühlung — Umschlag in die Glimmentladung — usw., konstant bleibende Stromstärke (hoher äußerer Vorschaltwiderstand) vorausgesetzt.

Vom Standpunkt der einfachen thermischen Bogentheorie aus ist eine obere Stromgrenze des Existenzbereiches der Glimmentladung an sich unmittelbar verständlich, und zwar sollte sie nicht nur vom Druck und vom Kathodenmaterial, sondern auch von der Kühlung der Kathode abhängen und mit zunehmender Kühlung in die Höhe rücken. Um die Aussichten für einen diesbezüglichen Versuch — man müßte dazu entweder die Temperatur der Kühlflüssigkeit bei konstanter Dicke der als Kathode dienenden Metallplatte oder bei konstanter Temperatur der Kühlflüssigkeit die Dicke dieser Metallplatte verändern — beurteilen zu können, kann man folgende Überlegung anstellen. Die Kathode sei (vgl. Fig. 9) eine Platte von der Dicke h aus einem Metall vom Wärmeleitvermögen λ, ihre Unterseite werde durch Kühlung auf der konstanten Temperatur $T = 0$ gehalten, ihrer Oberseite werde durch die auf einem Kreis vom Radius R (Bedeckungsfläche) ansetzende Entladung ein Wärmestrom von der Dichte W, und zwar nur innerhalb dieses Kreises, zugeführt. Dann gibt die Lösung des einschlägigen Wärmeleitproblems[1]) für die Höchsttemperatur T_0 im Zentrum der Bedeckungsfläche den folgenden Ausdruck

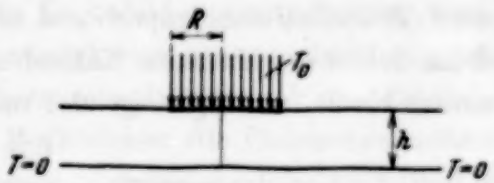


Fig. 9. Zur Berechnung der zentralen Oberflächentemperatur im Kathodenfleck einer normalen Entladung.

$$T_0 = \frac{W \cdot R}{\lambda} \int_0^\infty \frac{J_1\left(\xi \frac{R}{h}\right) \cdot \mathfrak{Tg}\, \xi}{\xi} \, \mathrm{d}\, \xi, \tag{15}$$

aus der unmittelbar ersichtlich wird, daß das Integral nur von R/h abhängt. Andererseits kann man ersehen, daß für genügend großes R/h die Temperatur T_0 praktisch dieselbe sein wird, wie für den Fall, daß der ganzen Oberseite der Kathodenplatte der Wärmestrom W zugeführt wird. In diesem Falle ist aber nach dem Grundansatz der Wärmeleittheorie

[1]) Den Herren F. Ollendorff und Wendt sei auch hier für die Erledigung dieses mathematischen Problems bestens gedankt.

die Oberflächentemperatur der Platte gegeben durch $T_{00} = Wh/\lambda$, so daß man die obige Formel (2) nun anschaulich folgendermaßen schreiben

$$T_0 = T_{00} \cdot \left(\frac{R}{h} \int_0^\infty \frac{J_1\left(\xi \frac{R}{h}\right) \cdot \mathfrak{Tg}\, \xi}{\xi} \, \mathrm{d}\, \xi \right) = T_{00} \cdot f\left(\frac{R}{h}\right) \qquad (16)$$

und einfach folgendermaßen deuten kann: Die endliche Größe der Bedeckungsfläche kommt in dem Wert der Mittelpunktstemperatur T_0 = Temperatur der heißesten Stelle auf der Kathodenplatte nur in dem „Korrektionsfaktor" $f(R/h)$ zum Ausdruck. Eine numerische Berechung liefert für dies f den in Fig. 10 gezeichneten Verlauf. Wenn man nun in der Glimmentladung die Stromstärke steigert, ändert sich T_0 nur dadurch, daß sich R ändert (R ändert sich proportional mit der Wurzel aus der Stromstärke), weil im Gebiet des normalen Kathodenfalls die Dichte W des Wärmestroms konstant bleibt, und T_0 steigt also nach Maßgabe der Fig. 10 proportional mit f an. Die Zunahme der Oberflächentemperatur mit steigender Stromstärke bis zu für den Umschlag in den Bogen ausreichenden Werten erfolgt also besonders ausgeprägt bei kleinem R/h. Aber selbst Versuche bei diesen Bedingungen mit einer Kathode, die durch elektrisch geheiztes Öl gekühlt wurde, haben noch keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Öltemperatur und der oberen Grenzstromstärke ergeben. Wahrscheinlich liegt dies einfach daran, daß die Grenzstromstärke stark abhängt von der Reinheit der Kathodenoberfläche und deshalb die Meßpunkte allzu stark streuten. Weitere Versuche, bei denen nun nicht die Temperatur der Kühlflüssigkeit, sondern die Dicke h der Kathode verändert werden soll — dies ist bequemer und erlaubt einen größeren Bereich der „Kühlung" zu umfassen — sind in Vorbereitung.

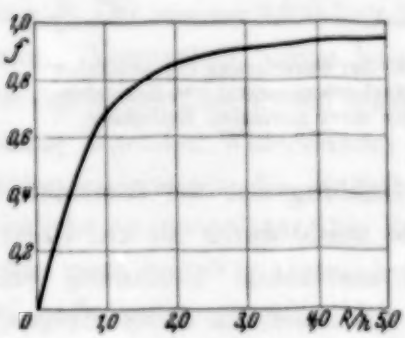


Fig. 10. Korrektionsfaktor f nach Gleichung (16).

Die Situation wird nun aber in unangenehmster Weise verwickelter, wenn man die Versuche mit rotierendem Bogen mit in den Kreis der Betrachtung zieht, an die sich bekanntlich eine ausgedehnte Diskussion und eine Kritik der thermischen Bogentheorie geknüpft hat[1]). Man stößt dann nämlich auf die folgende neue Schwierigkeit: Das Ergebnis jener Versuche,

[1]) Eine übersichtliche Darstellung hat zuerst F. H. Newman, Phil. Mag. **14**, 788, 1932 gegeben. Siehe auch F. Lüdi, ZS. f. Phys. **82**, 815, 1933.

daß trotz der Rotation eine Bogenentladung möglich ist, kann man auf zweierlei Weise deuten. Man kann entweder — wozu an sich überzeugende Gründe vorliegen — das Wesentliche darin sehen, daß infolge der Rotation die Kathode überhaupt nicht auf die von der thermischen Theorie zu fordernden Temperaturen aufgeheizt wird[1]) und man es deshalb bei den rotierenden Bogen mit „Feldbogen" zu tun hat. Oder man kann — worauf insbesondere Ramberg hingewiesen hat[2]) — annehmen, daß für eine Gruppe von Metallen, zu denen auch Kupfer gehört, wegen der zu geringen thermischen Elektronenemission beim Siedepunkt überhaupt nur ein Feldbogen möglich ist; die Kühlung durch die Rotation wäre dann unwesentlich und würde lediglich z. B. eine merkliche Verdampfung der Kathode verhindern. In beiden Fällen aber bleibt es zunächst unverständlich, warum durch eine Kühlung der Kathode die Bogenbildung unterbunden werden kann. Man könnte, um diesen Schwierigkeiten zu entgehen, folgendermaßen argumentieren: Wenn der thermische Bogen und der Feldbogen nur extreme Grenzfälle sind, wird in Wirklichkeit die Elektronenauslösung an der Kathode erfolgen durch Superposition des thermischen[3]) und des autoelektrischen Effektes. Es könnten dann die Dinge so liegen, daß die Temperatur der Bedeckungsfläche auf der Kathode des rotierenden Bogens zwar für genügende rein thermische Emission nicht ausreicht, wohl aber hoch genug ist, um in Kombination mit einer autoelektrischen Emission eine Bogenentladung zu ermöglichen, während die Wasserkühlung intensiv genug ist, um eine Bogenbildung zu unterbinden[4]). Diese Arbeitshypothese vermag aber nicht quantitativ die genannte Schwierigkeit zu beheben. Denn wie die Theorie der thermisch-autoelektrischen Elektronenemission zeigt[5]), ist die Temperaturabhängigkeit des Autoelektronenstromes bei Temperaturen unterhalb von etwa 1000° eine so geringe, daß sie praktisch zu vernachlässigen ist, während es andererseits sicher zu sein scheint, daß in den rotierenden Bogen die Brennflecktemperatur noch weit unterhalb von 1000° liegt.

---

[1]) Siehe z. B. R. Rüdenberg, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 1909, S. 18; A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **29**, 325, 1924; R. Seeliger, Phys. ZS. **27**, 22, 1926.

[2]) W. Ramberg, Ann. d. Phys. **12**, 319, 1932; J. J. Sommer, Phys. ZS. **34**, 324, 1933.

[3]) J. Slepian, Electr. World **91**, 763, 1928; Journ. Frankl. Inst. **310**, 473, 1930 (Thermische Gasionisation).

[4]) Nach einer Diskussionsbemerkung von Herrn Franck gelegentlich eines Vortrages in Göttingen. Ferner K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931.

[5]) Vgl. dazu A. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen I, S. 128 ff.

Zuzugeben ist natürlich, daß über manche Feinheiten der Vorgänge an der Kathode rotierender Bogen (Spitzenwirkung, lokalisierte Übertemperaturen u. dgl.) noch zu wenig Sicheres bekannt ist, um schon wirklich bündige Schlüsse ziehen zu können. Vorläufig seien nur einige orientierende Versuche beschrieben, die mit gewissen einfachen theoretischen Vorstellungen nicht in Einklang zu bringen sind. Zwischen einer rotierenden Kupferscheibe als Kathode und einem Kupferstab als Anode kann man sowohl eine Bogenentladung wie eine Glimmentladung in freier Luft, d. h. bei Atmosphärendruck erzeugen. Daß man bisher meist nur die Bogenform erhalten hatte, liegt an der Benutzung zu niedriger Spannungen, d. h. zu flach geneigter Widerstandsgeraden. Man kann sogar bei ruhender Scheibe wegen der günstigen Wärmeleitverhältnisse die Glimmentladung erhalten, wenn man die Stromstärke nicht zu hoch und den Elektrodenabstand nicht zu klein wählt; letzteres wohl einfach wegen der Aufheizung des kathodischen Ansatzpunktes der Entladung durch die Anode und vielleicht auch wegen der Übertragung von Anodendampf auf die Kathode. Erwarten sollte man nun aber, daß eine Glimmentladung, die bei ruhender oder langsam sich drehender Scheibe besteht, a fortiori bei schnellerer Scheibendrehung bestehen bleibt. Überraschenderweise ergab der Versuch jedoch, daß die Glimmentladung oberhalb einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit der Scheibe in die Bogenentladung umschlägt, so z. B. bei 0,4 Amp. Entladungsstromstärke und einem Elektrodenabstand von 1 mm (Generatorspannung 2000 bis 3000 Volt) bei einer Geschwindigkeit der durch den kathodischen Ansatzpunkt gehenden Scheibenpunkte von etwa 0,5 m/sec. Es ist sicher lohnend, hier mit weiteren Versuchen einzusetzen, die auch bereits in Vorbereitung sind.

4. Wechselstrom-Glimmentladung. Bisher war stillschweigend stets vorausgesetzt, daß es sich um Gleichstromentladungen handelt; es seien zum Schluß nun noch einige Beobachtungen an Wechselstromentladungen mitgeteilt; sie beziehen sich alle auf Wechselstrom der üblichen Art von 50 Per/sec.

Photographische Aufnahmen der Bedeckungsfläche durch eine synchron rotierende Schlitzscheibe hindurch (Belichtungsdauer $< 1 \cdot 10^{-3}$ sec) ermöglichen es, zu untersuchen, wie sich die Größe der Bedeckungsfläche mit der Stromstärke im Verlauf einer Periode ändert und ergaben innerhalb der Meßgenauigkeit von etwa 5% Proportionalität mit der Stromstärke zwischen 10 und 100% der Stromamplitude, also eine sehr gute Bestätigung der Gültigkeit des Hehlschen Gesetzes. Es ist das kein Widerspruch gegen den früher geschilderten und in Fig. 2 an einem Beispiel illustrierten Befund

von hysteresisartigen Nachwirkungserscheinungen, sondern es zeigt nur, daß die für jene Nachwirkungserscheinungen verantwortlich zu machenden Veränderungen der Kathodenoberfläche zu ihrer Ausbildung eine gewisse Zeit benötigen und daß diese Zeit offenbar größenordnungsmäßig größer ist als 10^{-2} sec.

Interessanter sind die Ergebnisse von photographischen Aufnahmen der Wechselstromglimmentladung im Drehspiegel, die über die Entwicklung der Entladung jeweils in beiden Halbwellen Aufschluß geben. Als Elektroden dienten zwei innen wassergekühlte Zylinder von etwa 3 cm Durchmesser, die in schwach gewölbten Kappen aus 1 mm dickem Kupferblech endigten. Die treibende Spannung wurde geliefert von einem Hochspannungstransformator von 5 bis 8 kV, in dessen Niederspannungskreis zur Stabilisierung Vorschaltinduktivitäten lagen. Fig. 11 zeigt eine Serie von Aufnahmen bei den Stromstärken (von oben nach unten) 0,52, 0,48, 0,45, 0,42, 0,38 und 0,35 Amp. (Elektrodenabstand 4 mm). Jede horizontale Bildreihe bezieht sich auf jeweils eine Stromstärke, die Zeit läuft von links nach rechts, der Elektrodenabstand umfaßt die Bildstreifenbreite (obere Elektrode zum Teil abgedeckt). Man erkennt deutlich die kathodische Ansatzstelle der Entladung als helle horizontale Striche und die positive Säule schwach leuchtend den übrigen Entladungsraum erfüllend; man erkennt ferner den Wechsel der Polarität in jeder Halbperiode. Bemerkenswert sind die nur bei den kleineren Stromstärken (untere Bilder) auftretenden vertikalen hellen Streifen; sie rühren her von die Zündung einleitenden Funkenüberschlägen, die auch subjektiv hörbar und sichtbar waren. Sie fehlen bei den höheren Stromstärken und es liegt deshalb die Deutung nahe, daß bei den größeren Stromstärken wegen der hohen Säulentemperatur und Ionisation ein stetiges Wiederzünden ohne vorausgehenden Funkendurchschlag stattfindet, während bei den kleineren

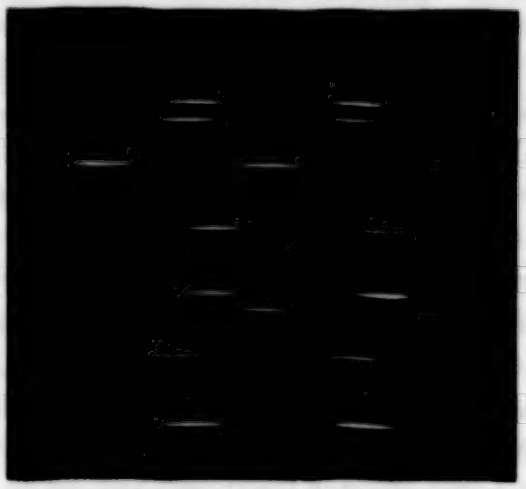


Fig. 11. Drehspiegelaufnahme einer 50 Per/sec-Wechselstrom-Glimmentladung zwischen gekühlten Cu-Elektroden in atmosphärischer Luft für verschiedene Stromstärken (0,52 bis 0,35 Amp. eff.). Bei unterster Aufnahme obere Elektrode abgeschattet. Zeit von links nach rechts.

Stromstärken sich die Vorgänge erstzündungsartigen Funkendurchbrüchen nähern. Oszillographische Aufnahmen ergaben demgemäß ein Ansteigen der Wiederzündspannung mit abnehmender Stromstärke. In Übereinstimmung mit dieser Vorstellung ist auch der Befund, daß bei konstanter treibender Spannung die Entladung erlischt, wenn man die Elektroden einander bis unter einen gewissen Abstand nähert; die dabei zwischen den Elektroden auftretende Spannung geht dabei, ohne zur Zündung zu führen, nach kathodenoszillographischen Aufnahmen bis zu 90% der statischen Durchbruchsspannung. So z. B. erlosch bei einer treibenden Spannung von 6 kV, die imstande war, die Wechselstromentladung noch bei einem Elektrodenabstand von mehr als 10 cm zu unterhalten, die Entladung, wenn die Elektroden einander bis auf etwa 3 mm genähert wurden (induktive Stabilisierung, wiederkehrende Spannung 11 kV, Ströme von 0,2 bis 2 Amp.). Die Erklärung dieses zunächst überraschenden Ergebnisses dürfte darin zu sehen sein, daß bei kleinerem Elektrodenabstand die Abkühlung und Entionisierung der Entladungsstrecke so groß wird, daß es sich nicht mehr um Wiederzündungen, sondern gewissermaßen um Erstzündungen handelt, und daß die treibende Spannung zur Betätigung einer solchen nicht mehr ausreicht. Bei noch kleineren Elektrodenabständen erfolgt dann natürlich wieder in jeder Halbwelle eine Zündung in Gestalt eines Funkendurchbruchs, sobald die (statische) Erstzündungspannung überschritten wird. Diese Beobachtungen über das Ansteigen der Wiederzündspannung stehen in enger Beziehung zu denjenigen von Slepian[1]) an löschfunkenstreckenartig aufgebauten Bogenentladungsstrecken (Deionschalter), bei denen der Wechselstromlichtbogen in eine größere Zahl kurzer Serienbogen zerlegt wird, wobei die Gasstrecke durch die nahen und kalten Elektrodenwände stark gekühlt und entionisiert werden.

Herrn Dr. H. Wulfhekel und insbesondere Herrn Dr. J. J. Sommer sei auch hier gedankt für ihre sehr wirksame Hilfe bei dem Teil der Messungen, der in Greifswald durchgeführt wurde.

Greifswald, Seminar für Theoretische Physik.
Berlin-Siemensstadt, Wissenschaftl. Abtlg. d. Siemens-Schuckert-Werke.

[1]) J. Slepian, l. c.

Elektrische und optische Messungen an Hochfrequenzgasentladungen.

Von **L. Rohde** und **H. Schwarz** in München.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Juli 1933.)

Die Strom- und Spannungsverhältnisse bei der Hochfrequenzgasentladung werden diskutiert und gemessen. Es ergibt sich, daß man bei sehr hohen Frequenzen den Widerstand der Gasstrecke über eine Periode als konstant ansehen kann. Für den Effektivstrom ergibt sich eine ähnliche Stromspannungscharakteristik wie bei der positiven Säule in der Gleichstromentladung. Es läßt sich für die Hochfrequenzgasentladung ein Wechselstromersatzschema aufstellen, das die Verhältnisse sehr gut wiedergibt. — Unter Zugrundelegung der elektrischen Daten werden Lichtmessungen ausgeführt, wobei in Kapillaren bei Stromdichten von 400 Amp./cm² 130 Stilb erzielt werden.

Obwohl den Gasentladungen in der Physik seit Jahrzehnten lebhaftes Interesse gewidmet wurde, ist es bis heute nicht möglich, eine erschöpfende Darstellung aller Zusammenhänge bei der Entladung zu geben. Wie eine große Zahl von Sondenmessungen in der positiven Säule der Gleichstromentladung von Seeliger und seinen Schülern[1]) und Güntherschulze[2]) ergeben haben, ist der Entladungsvorgang nicht die Summe einfacher Abhängigkeiten, sondern eine komplizierte Funktion, in der dieselben untereinander verkettet sind. Es ist klar geworden, daß erst eine Unmenge der verschiedensten quantitativen Messungen, die Grundlage für das Erfassen des Wesens jeder Art von Gasentladung bilden können.

Komplizierter als die gewöhnliche Entladung und weniger bearbeitet sind heute noch die Verhältnisse bei der Hochfrequenzgasentladung. Außer Bestimmungen von Zünd- und Brennspannungen[3])[4]) sind daran wenig quantitative Messungen vorgenommen worden. Und doch wäre es gerade hier wichtig und interessant, genauere Vorstellung über die verschiedensten Abhängigkeiten zu gewinnen. Einmal haben ja hochfrequenzgespeiste Gasentladungsröhren vielfach Anwendung in der Technik gefunden und zum anderen ist es physikalisch von Bedeutung, eine Menge experimentellen Materials zu erlangen, um dem Mechanismus dieser Art von Entladung, die

[1]) A. Lompe u. K. Seeliger, Ann. d. Phys. **15**, 300, 1932.
[2]) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927.
[3]) F. M. Penning, Physica **7**, 80, 1927.
[4]) L. Rohde, Ann. d. Phys. **12**, 569, 1932. Zusammenfassende Literatur ebenda.

sicher vieles mit der positiven Säule der Gleichstromentladung gemeinsam hat, näher zu kommen. Diesem Zwecke sollen die in dieser Arbeit mitgeteilten Messungen an Hochfrequenzgasentladungen dienen.

1. Meßgrundlagen. Die elektrischen Messungen wurden alle ohne Zuhilfenahme von Sonden ausgeführt. Bei Hochfrequenzgasentladungen bringt nämlich jede Art von Sonden erhebliche Störungen des Entladungsvorganges mit sich. Raumladungs- und Gleichrichtereffekte an den Sonden machen jede exakte Messung unmöglich. Es wurden deshalb die Hochfrequenzbetriebsdaten und ihre Zusammenhänge bestimmt und unter Zuhilfenahme eines weiter unten angegebenen Ersatzschemas ausgewertet.

Die Grundlage der Untersuchungen war natürlich die Möglichkeit, überhaupt bis zu den höchsten Frequenzen, also bis ungefähr 10^8 Hertz,

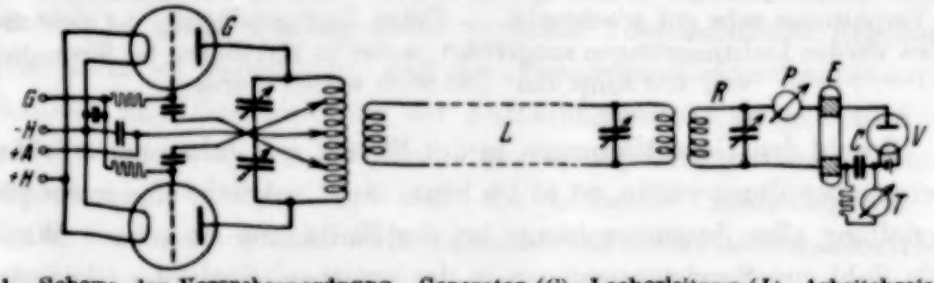


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung. Generator (*G*), Lecherleitung (*L*), Arbeitskreis mit Entladungsrohr und Meßanordnung (*A*).

alle nötigen Messungen genau ausführen zu können. Die an einer Entladungsröhre liegende Hochfrequenzspannung wurde mit einem Röhrenvoltmeter [1]) gemessen. Zur Messung des durch die Entladung fließenden Stromes dienten Photoamperemeter [2]).

Das prinzipielle Meßschema des ganzen Versuchsaufbaues ist in Fig. 1 dargestellt. Die notwendige Hochfrequenzenergie wurde von einem aus zwei Kurzwellenspezialröhren bestehenden Gegentaktsender (*G*) geliefert. Um direkte Einwirkung vom Sender auf die Entladungsröhre zu vermeiden, wurde der Resonanzkreis (*R*) über eine 3 m lange Lecherleitung an den Sender angekoppelt. Vom Resonanzkreis gingen zwei Leitungen an die Außenelektroden des Gasentladungsgefäßes (*E*). In einer dieser Leitungen befand sich zur Messung des Stromes das Photoamperemeter (*P*). Die am Entladungsrohr liegende Spannung wurde mit dem Röhrenvoltmeter (*V*) direkt an den Elektroden gemessen, damit kein induktiver Spannungsabfall mehr mitgemessen wurde. Die Spannungsmessung an sich ist denkbar einfach. Der Kondensator (*C*) läd sich durch die Emission des Röhren-

[1]) L. Rohde, ZS. f. techn. Phys. **12**, 5, 1931.
[2]) H. Schwarz, ZS. f. Hochfrequenztechn. **39**, 164, 1932, Abb. 9.

voltmeters auf die anliegende Scheitelspannung auf, die dann mit einem Voltmeter (T) bestimmt wird. Das Voltmeter darf aber nur äußerst geringen Eigenverbrauch haben.

Außer Strom und Spannung mußte auch noch die in dem Entladungsgefäß verbrauchte Leistung gemessen werden. Diese Wattmessungen wurden kalorimetrisch vorgenommen. Als Kalorimeterflüssigkeit wurde Benzol verwendet, weil dessen Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste sehr klein sind. Damit die in Form von Licht ausgestrahlte Leistung mit gemessen werden konnte, bekam das Entladungsgefäß sowohl wie die Innenwand des Kalorimeters eine Absorptionsschicht aus dick aufgetragener Tusche. Außer der Messung im Benzolkalorimeter wurden noch zwei andere Methoden der Wattmessung angewendet. Nach dem Prinzip des Hitzdrahtluftthermometers[1]) wurde das Entladungsgefäß in ein abgeschlossenes wärmeisoliertes Luftvolumen gebracht, das mit einem Manometer in Verbindung stand. Die Temperaturerhöhung bei dieser Art von Kalorimetern wird durch die Ausdehnung des Luftvolumens angezeigt. Weil aber die Wärmekapazität eines solchen Luftvolumens klein ist, im Verhältnis zu der des Entladungsgefäßes und seiner Begrenzung und die Luft sich auch nicht gleichmäßig erwärmt, muß eine spezielle empirische Eichung angewandt werden. Von dem zu verwendenden Gefäß wird zuerst im Benzolkalorimeter bei einer bestimmten Frequenz und verschiedenen Spannungen der Leistungsverbrauch gemessen. Dann erst wird das Gefäß in das Luftkalorimeter gebracht und dieses zusammen mit dem Gefäß nach der jetzt bekannten Leistung geeicht. Diese Anordnung wurde hauptsächlich verwandt, um zum Beispiel die Abhängigkeit der Leistung vom Strom bei verschiedenen Frequenzen zu bestimmen, wobei ja das Entladungsgefäß in Größe und Lage konstant bleibt. Es wurde auch versucht, die Leistung durch Messung der Temperaturerhöhung des Entladungsgefäßes in Luft mit einem Thermoelement zu bestimmen. Die Genauigkeit war hierbei jedoch nicht größer als ungefähr 15%.

2. *Entladungsgefäße und Gasfüllung.* Die Untersuchungen wurden fast ausschließlich in neongefüllten Entladungsröhren mit Außenelektroden vorgenommen. Außenelektroden wurden deshalb gewählt, weil gerade diese für technische Zwecke Anwendung finden. Die Ausmaße der Entladungsgefäße sind bei den jeweiligen Messungen angegeben. Von außerordentlicher Wichtigkeit war für alle Untersuchungen die Reinheit des betreffenden Gases. Wenn in ein neues Entladungsgefäß, das vorher sorgfältig aus-

[1]) De los Monteros, Jahrb. d. drahtl. Tel. 1, 323, 1908.

geheizt war, spektralreines Neon eingefüllt wurde, so zeigten sich doch nach kurzer Brenndauer der Entladung bereits Verunreinigungen, die sich einmal in der Farbe der Entladung, zum anderen im Schwanken der Meßergebnisse und durch Schwingungen im Gase bemerkbar machten. Diese unangenehmen Erscheinungen sind auf den clean-up-Effekt zurückzuführen. Bei der Hochfrequenzgasentladung werden bekanntlicherweise größere Mengen des Gases von der Gefäßwand aufgenommen und dafür werden anscheinend am Glas sitzende Fremdgase abgestoßen. Saubere Verhältnisse konnten nur auf folgende Art und Weise erhalten werden: An der Hochvakuumpumpe wird das frische Entladungsgefäß mit dem zu untersuchenden Edelgas gefüllt. Daraufhin wird durch das Gefäß ein starker Hochfrequenzstrom (ungefähr 1 bis 2 Amp.) geschickt, bis das Gas auf die oben erwähnte Weise unsauber geworden ist. Das verunreinigte Gas wird rasch abgepumpt und wieder frisches Gas nachgefüllt usw. Das wird so oft wiederholt, bis selbst bei stärkster Entladung das Gas seine Reinheit behält. Man kann sagen, daß jetzt die ganze Innenwand des Entladungsgefäßes mit dem Edelgas gesättigt und die Verunreinigungen ausgetrieben sind. Diese Vorarbeit ist sehr wichtig, wenn man bei den Messungen gut reproduzierbare Werte erhalten will.

3. Annahmen. Für die Auswertung und Beurteilung der folgenden Messungen ist es notwendig, einige Ausgangsüberlegungen anzustellen. Bei den hohen Frequenzen ($\nu > 3 \cdot 10^6$ Hertz), mit welchen die Untersuchungen ausgeführt sind, gelten andere Vorstellungen als für die niederfrequent betriebenen Entladungen[1]).

Bei niederfrequenten Schwingungen wird bei jedem Wiederzünden der Gasentladung ein beinahe unionisiertes Gas angetroffen. In jedem Wechsel müssen also Träger neugebildet werden. Wird die Frequenz gesteigert, so kommt man schließlich zu einer Wechselzahl, bei der die aus dem vorherigen Halbwechsel freien Elektronen noch zum Teil vorhanden sind. Bei ganz hohen Frequenzen wird man bei einer neuen Halbperiode das Gas fast voll ionisiert antreffen. Dies ergibt sich schon recht gut aus Messungen der Nachleuchtdauern von Gasen[2]), bei denen die Zeit zum Abbau der Raumladungen auf den e-ten Teil 10^{-7} sec beträgt. Ist man also bei Frequenzen über 10^7 Hertz, so brauchen beim Phasenwechsel fast keine neuen Elektronen gebildet werden. Für den Momentanwert der Spannung ergibt sich also ein in erster Annäherung konstanter Ohmscher Widerstand der Entladung. Bei sinusförmiger Spannung muß dann der Strom auch sinusförmig ver-

[1]) H. Ewest u. E. O. Seitz, Licht u. Lampe **21**, 15, 1932.
[2]) L. Rohde u. K. Schnetzler, ZS. f. techn. Phys. **13**, 358, 1932.

laufen. Bezogen auf gleiche Spannung ist bei Hochfrequenz die Elektronendichte im Mittel also größer als bei Niederfrequenz, woraus sich die niedrige Brennspannung und das Verschwinden des Kathodenfalls erklärt. Die Elektronendichte im Mittel ist also eine Funktion des durchfließenden Effektivstromes. Es muß sich daher dieselbe fallende Charakteristik wie bei der positiven Säule der Gleichstromentladung zeigen. Dies wird weiter erhellt durch die ähnlichen Anregungsbedingungen der jeweiligen Spektren. Die Zündspannung bei Hochfrequenz und bei Gleichstrom darf nicht sehr verschieden sein, da für den einleitenden Vorgang die Bedingungen gleich sind. Es müssen jeweils erst Elektrizitätsträger geschaffen werden.

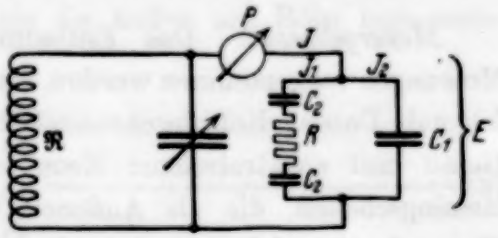


Fig. 2.
Ersatzschema des Entladungsgefäßes.

Aus den angestellten Überlegungen kann man sich in erster Annäherung das Entladungsgefäß mit Außenelektroden ersetzt denken durch das in Fig. 2 angegebene Ersatzschema. Der im Instrument P gemessene Strom I teilt sich von den Elektroden aus in einen Strom J_1, der durch die Gasentladung fließt und in einen Strom J_2, der durch die Kapazität der Elektroden gegeneinander und durch die Kapazität des an den Elektroden liegenden Röhrenvoltmeters bedingt ist. Diese gesamte Parallelkapazität sei mit C_1 bezeichnet. Vor der Zündung des Gases wird C_1 bestimmt, so daß man für jede später mit dem Röhrenvoltmeter gemessene Spannung E den Strom J_2 berechnen und von J abziehen kann. Zur weiteren Betrachtung ist nur noch der somit bekannte Strom J_1 nötig, der als Funktion der Spannung E durch die Gasentladungsröhre fließt. Nach bereits oben dargelegtem ist die Entladung als Ohmscher Widerstand R anzusehen. Von den Außenelektroden auf die Gasstrecke kann der Stromübergang nur kapazitiv über die beiden gleichgroßen Kapazitäten C_2 sein. Dem Strom J_1 steht also ein komplexer Widerstand $\mathfrak{R} = R + \frac{2}{J\omega C_2}$ gegenüber. Von diesem Widerstand ist sowohl R als C_2 unbekannt. Aus der in der Gasentladung verbrauchten Leistung W errechnet sich $R = \frac{W}{J_1^2}$. Ist R dann als Funktion von J_1 bzw. von E bekannt, so ergibt sich ohne weiteres auch C_2 als Funktion von J_1. $C_2 = \frac{2}{\omega\sqrt{(E/J)^2 - R^2}}$.

Die im ganzen Ersatzschema herrschenden Phasenverhältnisse lassen sich, nachdem C_1, C_2 und R gegeben sind, auch festlegen. Sie sind aber

ebenfalls eine Funktion der Gesamtstromstärke J. Bei allen Messungen ist deshalb darauf zu achten, daß der Schwungradkreis $\mathfrak{R}$, mit dem die Gasentladungsstrecke gekoppelt ist, stets in der Resonanzlage bleibt, damit die Ausgangsphase immer dieselbe ist.

Meßergebnisse. Das Entladungsgefäß, bei welchem die meisten Messungen vorgenommen wurden, war ein zylindrisches Glasgefäß und hatte folgende Daten. Rohrdurchmesser 28 mm, Länge 140 mm. Gefüllt war das Gefäß mit spektralreinem Neon von 1 mm Druck. Zwei zylindrische Messingschellen, die als Außenelektroden verwendet wurden, waren je 20 mm breit und hatten einen Durchmesser von 30 mm. In allen Fällen, wo nicht der Abstand der Elektroden als variabel auftritt, beträgt er 8 cm.

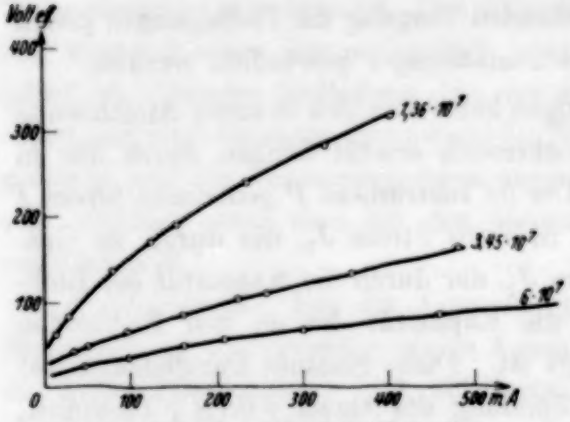


Fig. 3. Stromspannungscharakteristiken bei drei verschiedenen Frequenzen.

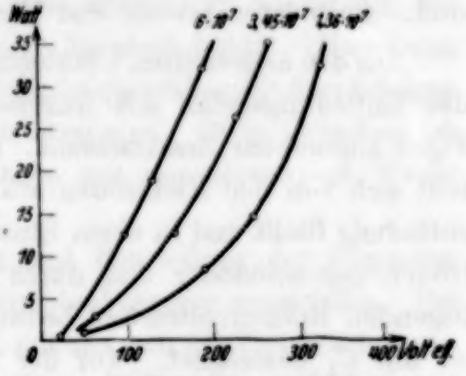


Fig. 4. Wattleistung in Abhängigkeit von der an den Außenelektroden liegenden Spannung.

Als erstes wurde die Abhängigkeit der an den Elektroden auftretenden Spannung von dem durch die Entladung fließenden Strom aufgenommen (Fig. 3). Als Parameter sind drei verschiedene Frequenzen gewählt, deren Zahlwerte in der Figur eingetragen sind. Bei gleichen Parametern wurde dann die im Entladungsgefäß verbrauchte Leistung als Funktion der an den Außenelektroden liegenden Spannung bestimmt (Fig. 4). Aus den vorliegenden Kurvenscharen läßt sich jetzt das bereits erwähnte Ersatzschema ausrechnen. Wo für jede an den Elektroden liegende Spannung, sowohl die Wattleistung als der durch die Entladung fließende Strom bekannt ist, ergibt sich als erstes der Verbrauchswiderstand der Entladung (Fig. 5). Die fallende Charakteristik der Stromwiderstandskurven ist bereits das typische Bild der positiven Säule. Noch deutlicher wird es, wenn man den Spannungsgradienten als Funktion des Stromes aufträgt (Fig. 6). Die Gesamtlänge der Entladung war 10 cm.

Aus dem Unterschied der direkt an der Entladung und der an den Außenelektroden liegenden Spannung ergibt sich zwangsläufig, daß zwischen Entladung und Außenelektrode noch ein Spannungsabfall bestehen muß. Dieser Spannungsabfall überwiegt teilweise die Spannung an der Entladung und bestimmt dann fast allein die außen am Rohr gemessene

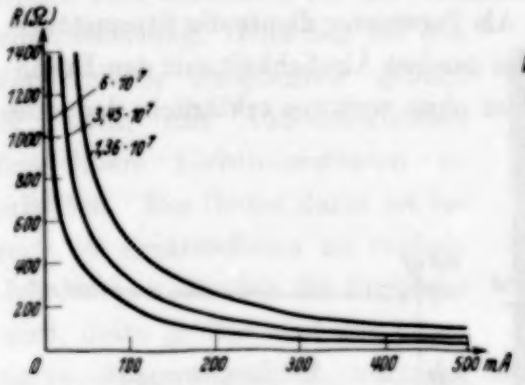


Fig. 5. Der Verbrauchswiderstand der Entladung als Funktion der Stromstärke.

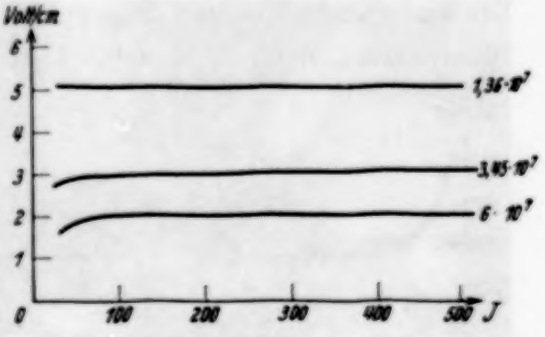


Fig. 6. Der Spannungsgradient als Funktion der Stromstärke bei 10 cm Entladungslänge.

Spannung. Unter Zugrundelegung des Ersatzschemas kann der Spannungsabfall auf die angenommene Kapazität angerechnet werden. Werden die vorliegenden Meßergebnisse danach ausgewertet, so ergibt sich die interessante Tatsache, daß C_2 zwar von der Stromdichte, nicht aber, wenigstens in dem gemessenen Bereich, von der Frequenz abhängt (Fig. 7). Gerade dieses Ergebnis mag ein Beweis für die Richtigkeit des Ersatzschemas sein. Unterstützt wird dies weiterhin dadurch, daß eine Verkleinerung der Elektrodenfläche eine ungefähr entsprechende Erhöhung des Spannungsabfalls zur Folge hat. Wenn auch keine große Zahl von Messungen darüber vorliegt, so sei doch erwähnt, daß das Ersatzschema auch für Innenelektroden zu gelten scheint. Nur daraus läßt es sich z. B. erklären, daß bei einem Entladungsrohr mit Innenelektroden der Gesamtspannungsabfall bei gleichem Stromdurchgang viel höher war als bei den Rohren mit Außenelektroden. Hervorgerufen war diese Erscheinung ohne Zweifel durch die kleinere Elektrodenoberfläche des Innenelektrodenrohres. Je kleiner die

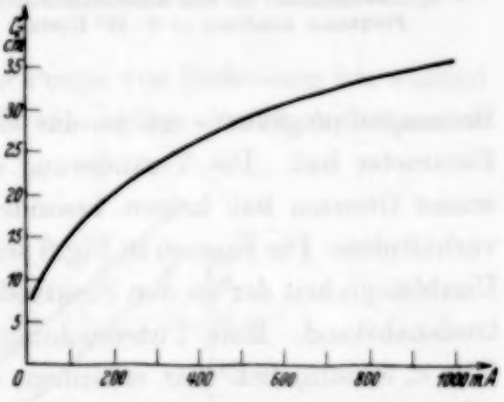


Fig. 7. Die Kapazität der 17,5 qcm großen Außenelektrode gegen das Gas in Abhängigkeit von der Stromstärke. Frequenzgebiet 1,32 — 6 · 10⁷ Hertz.

Elektrode, desto größer wird der Spannungsabfall zwischen ihr und dem Gas, was die bekannte starke Kathodenzerstäubung bei Hochfrequenzentladungen mit Innenelektroden zur Folge hat.

Weiterhin wurde bei dem immer verwendeten Rohr mit Außenelektroden die Abhängigkeit der an den Außenelektroden liegenden Wechselspannung vom Gasdruck untersucht. Als Parameter diente die Stromstärke. Die vorliegenden Kurven (Fig. 8) haben gewisse Ähnlichkeit mit den Brennspannungskurven von Neon[1]). Dies ist ohne weiteres erklärlich, denn die

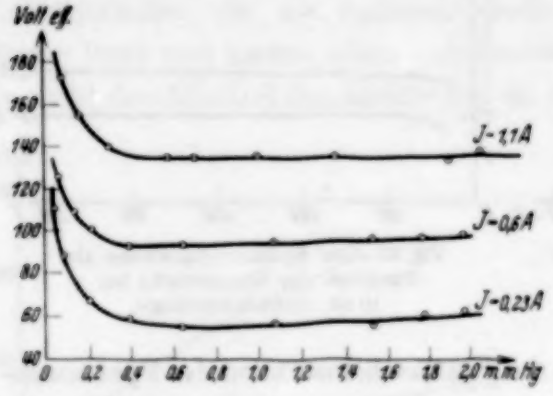


Fig. 8. Der Einfluß des Druckes auf den Spannungsabfall an den Außenelektroden. Frequenz konstant = $6 \cdot 10^7$ Hertz.

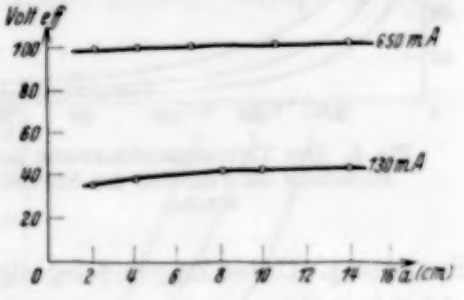


Fig. 9. Die Spannung an den Außenelektroden in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Frequenz = $6 \cdot 10^7$ Hertz.

Brennspannungskurve ist ja die Grenzkurve, die den Minimalstrom als Parameter hat. Die Veränderung des Elektrodenabstandes innerhalb gewisser Grenzen hat keinen besonderen Einfluß auf die Stromspannungsverhältnisse. Die Kurven in Fig. 9 zeigen bei konstantem Strom eine gewisse Unabhängigkeit der an den Elektroden gemessenen Spannungen vom Elektrodenabstand. Eine Untersuchung bei verschiedenen Rohrdurchmessern (alle < 30 mm) ließ klar erkennen, daß alle bisher bei konstantem Querschnitt festgestellten Abhängigkeiten von der Stromstärke bestehen bleiben, wenn an Stelle der Stromstärke die Stromdichte/qcm eingesetzt wird. Bei einer genügenden Anzahl von Messungen bei verschiedenen Parametern wird es also möglich, für jede anliegende Spannung den Widerstand R einer Entladung aus den Rohrdimensionen, dem Gasdruck, der Frequenz und der Elektrodengröße voraus zu berechnen.

Für bei normalem Luftdruck brennende Gasentladungen gilt das gleiche Ersatzschema. Man erkennt das sehr gut aus den einpoligen

[1]) L. Rohde, Ann. d. Phys. **12**, 569, 1932. Zusammenfassende Literatur ebenda.

Flammenbogen, die von Metallteilen in die freie Umgebung hinausbrennen, wenn der betreffende Metallteil mit hochgespannter Hochfrequenz zusammenhängt. (Fig. 10). Auch diese Flammenbogen werden durch den kapazitiven Strom getragen.

Die optischen Messungen und ihre Beziehungen zu den elektrischen Daten sind besonders für die technische Anwendung der Gasentladungen von Bedeutung. Denn nur bei den verwendeten Frequenzen gelingt es leicht, mit Außenelektroden brauchbare Lichtintensitäten zu erhalten. Ein Grund dafür ist bereits im Ersatzschema zu suchen. Je niedriger nämlich die Frequenz wird, desto größer wird der kapazitive Spannungsabfall vor der Gasstrecke. Um also im Gas eine gewisse Leistung umzusetzen, bedarf es bei niedriger Frequenz sehr hoher Scheinleistungen, während bei Frequenzen von ungefähr 10^8 Hertz Schein- und Wirkleistungen nur wenig voneinander verschieden sind.

Fig. 10. Hochfrequenzflammenbogen in freier Atmosphäre.

Da nur die visuelle Helligkeit für die Praxis von Bedeutung ist, wurden die Helligkeitsmessungen mit einem Osramschen Fettfleckphotometer

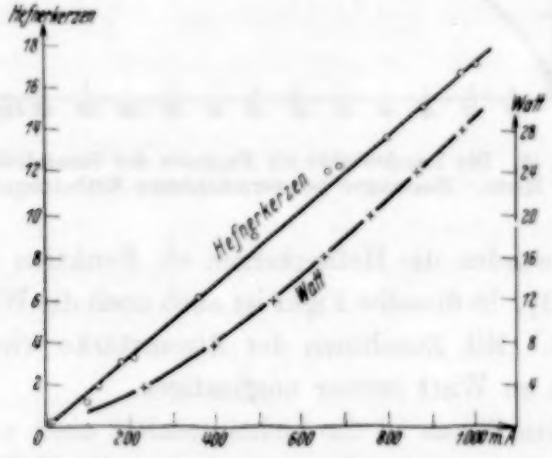


Fig. 11. Visuelle Helligkeit und verbrauchte Wattleistung als Funktion der Stromstärke. Frequenz = $6 \cdot 10^7$ Hertz.

ausgeführt. Vergleichsweise wurden auch Messungen in einer Sperrschichtphotozelle ausgeführt, die eine der Augenempfindlichkeit ähnliche Empfindlichkeitskurve hatte. Die schon eingangs erwähnten Verunreinigungen des

Gases spielen bei den Lichtmessungen eine große Rolle. Die Messungen der Kerzenstärke bei ganz reiner Neonfüllung und bei verunreinigtem Neon ergeben Unterschiede bis zu 80%. Es ist deshalb besonders bei Kapillaren, die sehr stark belastet werden, von außerordentlicher Wichtigkeit, daß sich

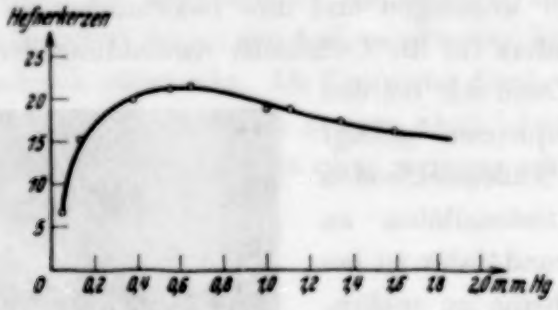


Fig. 12. Visuelle Helligkeit als Funktion des Gasdrucks. $J_1 = 1$ Amp. Frequenz $= 6 \cdot 10^7$ Hertz.

die Gasfüllungen während der Messungen nicht ändern. Die Lichtmessungen wurden alle bei einer konstanten Betriebsfrequenz von $6 \cdot 10^7$ Hertz ausgeführt. Für das bei den elektrischen Messungen dauernd verwendete

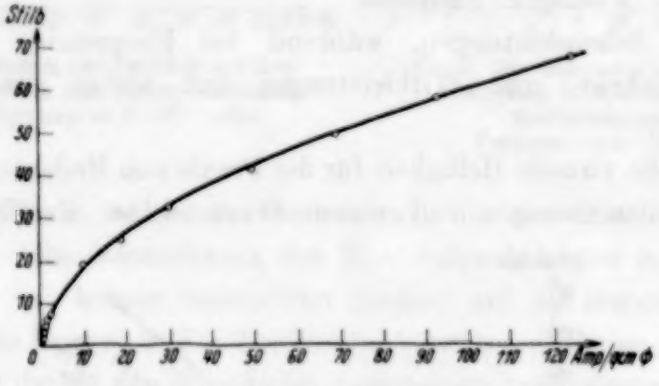


Fig. 13. Die Leuchtdichte als Funktion der Stromdichte. Frequenz $= 6 \cdot 10^7$ Hertz. Messungen bei verschiedenen Entladungsrohrquerschnitten.

Entladungsgefäß wurden die Hefnerkerzen als Funktion des Stromes aufgenommen (Fig. 11). In dieselbe Figur ist auch noch die Wattleistungskurve mit eingezeichnet. Mit Zunehmen der Stromstärke wird das Verhältnis visuelle Helligkeit zu Watt immer ungünstiger.

Bei konstantem Strom ist die Lichtintensität noch vom Gasdruck abhängig. Für die Stromstärke $J = 1$ Amp. hat die Helligkeit bei 0,6 bis 0,7 mm Hg ein Maximum (Fig. 12). Dieses Maximum befindet sich, wie zu erwarten, beim selben Gasdruck wie das Minimum der Stromspannungskurven in Fig. 8. Eine große Zahl von Messungen wurden an Kapillaren verschiedener Weite (1 bis 4 mm) und verschiedener Länge (10 bis 20 cm)

durchgeführt. Damit alle Ergebnisse vergleichbar waren, wurden die Leuchtdichten (Stilb = Hefnerkerze/qcm) als Funktion der Stromdichte aufgetragen (Fig. 13). Die Leuchtdichte ist danach ungefähr proportional der Wurzel aus der Stromdichte. Die höchst erreichte Stromdichte war 400 Amp./qcm. Bei dieser Stromstärke trat nach kurzer Zeit entweder ein Verschmelzen oder ein Zerspringen der Kapillaren ein. Auch bei elektrodenlosen Ringentladungen wurden Messungen vorgenommen. Bei einem aus einem Glasrohr gebogenen Ring, der mit Neon gefüllt war, ergab sich für eine Leistung von 35 Watt eine visuelle Helligkeit von 60 Kerzen. Das höhere Verhältnis Hefnerkerzen/Watt bei der elektrodenlosen Ringentladung ist daraus zu erklären, daß dabei nicht soviel Energie durch Aufprall von Ladungsträgern auf die Glaswand verloren geht, als bei einem Entladungsrohr mit Außenelektroden.

Für die Überlassung der Edelgase danken wir der I. G. Farbenindustrie, besonders Herrn Dr. Ph. Siedler.

Untersuchungen über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante von Argon und Sauerstoff mit einer neuen Resonanzmethode.

Von **H. Voss**[1]) in Tübingen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Juli 1933.)

Mit einer von W. Gerlach angegebenen einfachen Resonanzmethode mit automatischer Kompensation von Senderenergieschwankungen kann eine Änderung der Dielektrizitätskonstanten von $\sim 10^{-8} \cdot \varepsilon$ nachgewiesen werden. Eine Änderung der DK. von Gasen durch Magnetisierung wird nicht gefunden.

Das Problem der Änderung der Dielektrizitätskonstante durch ein magnetisches Feld wurde experimentell zuerst von B. B. Weatherby und A. Wolf[2]), L. M. Mott-Smith und C. R. Daily[3]), sowie A. B. Bryan und C. Sanders[4]) behandelt. Bei allen Messungen, deren Genauigkeit bis etwa $\Delta\varepsilon = 1 \cdot 10^{-6} \cdot \varepsilon$ geht, hat sich kein Effekt gefunden. Pützer[5]) hat mit einer hochempfindlichen Schwebungsmethode O_2, H_2, CO_2 und N_2 untersucht. Er fand bis $\Delta\varepsilon = 1 \cdot 10^{-7}$ keine Änderung. Theoretisch kamen J. J. Weigle[6]) und J. H. van Vleck[7]) zu dem Schluß, daß ein Einfluß nicht bestehen kann.

Da alle bisherigen Messungen mittels Überlagerungsmethoden ausgeführt sind, schien es wünschenswert, das Erfahrungsmaterial durch Messungen mit einer anderen Methode zu erweitern. Es wurde eine Resonanzmethode entwickelt, welche den Überlagerungsmethoden gegenüber Vorteile zeigt: Erstens die Verwendung nur eines Senders und zweitens die Verwendung eines Galvanometers in solcher Meßanordnung, daß die zu messende Größe in einfacher Beziehung zur Größe der Galvanometerausschläge steht. Das gesteckte Ziel, eine Resonanzmethode auszubauen, die an Empfindlichkeit den Überlagerungsmethoden gleichkommt, wurde erreicht. Nur Pützers Methode geht etwas weiter; sie verlangt aber einen bedeutend komplizierteren Aufbau; auch kann die Empfindlichkeit der galvanometrischen Messung unserer Resonanzmethode an sich noch weitergetrieben werden; sie war bei vorliegendem Problem beschränkt durch störende Einflüsse des Magnetfeldes auf den Schwingungskreis.

---

[1]) Tübinger Dissertation 1930.
[2]) B. B. Weatherby u. A. Wolf, Phys. Rev. **27**, 769, 1926.
[3]) L. M. Mott-Smith u. C. R. Daily, ebenda **28**, 976, 1926.
[4]) A. B. Bryan u. C. Sanders, ebenda **32**, 2, 1928.
[5]) A. Pützer, Ann. d. Phys. **3**, 333, 1929.
[6]) J. J. Weigle, Phys. Rev. **30**, 31/54, 1927.
[7]) J. H. van Vleck, ebenda **29**, 362, 1927.

1. Die Meßmethode[1]). Die verschiedenen Resonanzmethoden [P. Walden und H. Uhlig[2]), M. Jezewski[3]) u. a.] haben gemeinsam die Einstellung des Resonators auf maximalen Stromeffekt. Zeichnet man sich die Resonanzkurve in ein Koordinatensystem auf mit C (Kapazität) als Abszisse und J oder besser J/J_∞ als Ordinate (wobei J_∞ den Stromeffekt bei Resonanz bedeutet), so erhält man bekanntlich, je nach der Dämpfung des Kreises eine mehr oder weniger steile Kurve, die sich als Ganzes seitlich verlagert, wenn nur die Frequenz des Kreises geändert wird. Die Genauigkeit, mit der die Fixierung dieser Verlagerung, d. h. von ΔC erfolgen kann, ist abhängig von der Steilheit der Resonanzkurve und der möglichen Unterteilung von C. Wenn man mit Gasen arbeitet, ist die Möglichkeit einer kontinuierlichen Unterteilung durch Druckänderung gegeben. Denn die DK. der Gase und damit die Kapazität eines Gaskondensators ändern sich linear mit dem Druck, wie Wolf[4]) für Drucke unter einer Atmosphäre nachwies.

Zur Feststellung einer sehr kleinen Kapazitätsänderung ist aber die Verlagerung des Resonanzmaximums zu unempfindlich; daher wurde eine Meßmethode ausgearbeitet, welche *die Steilheit der Resonanzkurve* ausnutzt: Man verlegt den „Arbeitspunkt" des Resonanzkreises nicht in das Maximum, sondern in den steilen Teil der Resonanzkurve durch leichte Verstimmung des Resonanzkreises gegen den Sender. Dann muß die geringste Änderung der Eigenfrequenz des Resonanzkreises eine Änderung seines Stromeffektes zur Folge haben, welche bei richtiger Wahl des Arbeitspunktes bedeutende Werte annimmt.

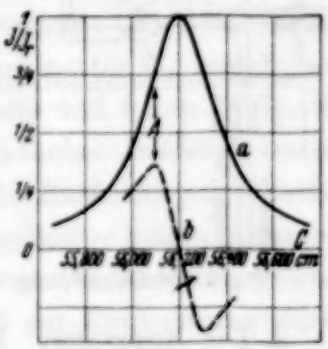


Fig. 1.
a) Resonanzkurve.
b) Steilheit der Resonanzkurve.

Fig. 1, Kurve *a* stellt angenähert die Resonanzkurve des verwendeten Schwingungskreises dar, Kurve *b* den Differentialquotienten, also die Abhängigkeit der Empfindlichkeit für die Feststellung einer kapazitiven Verstimmung. Der günstigste Arbeitspunkt A liegt also bei $^3/_4$ des maximalen Stromeffektes, wo der Verlauf der Resonanzkurve für sehr kleine ΔC als linear angesehen werden kann (vgl. Abschnitt 3).

---

[1]) Vgl. Ostwald-Luther, Physikochem. Mess., 5. Aufl. 1931, S. 659 (Art. W. Gerlach).
[2]) P. Walden u. H. Uhlig, ZS. f. phys. Chem. **110**, 43, 1924.
[3]) M. Jezewski, ZS. f. Phys. **51**, 159, 1928.
[4]) K. Wolf, Ann. d. Phys. **83**, 884, 1927.

Hierauf beruht die Meßmethode. Der evakuierbare Kondensator C_1 eines Schwingungskreises befindet sich im Interferrikum NS eines Elektromagneten; er ist mit einem Sender und einem Meßkreis gekoppelt und auf den günstigsten Arbeitspunkt eingestellt. Das magnetische Feld wird einmal bei ausgepumptem, dann bei gasgefülltem Kondensator angelegt. Ein Unterschied in den Ausschlägen des mit dem *Thermokreuz* des Meßkreises verbundenen Galvanometers ist dann direkt proportional einer Änderung der DK. des Gases durch das Feld.

Diese Meßmethode hat noch zwei Nachteile; ihre Empfindlichkeit hängt von der Größe des Galvanometerausschlages vor der Vornahme der magnetischen Verstimmung ab. Dieser Gesamtausschlag muß zunächst kompensiert werden, damit eine hohe Galvanometerempfindlichkeit zur Messung der *Differenz* voll ausgenutzt werden kann. Sodann verlangt sie vollständige Konstanz der Senderintensität. Beide Schwierigkeiten werden durch *eine* Maßnahme überwunden, wenn man die Kompensation durch ein zweites Thermokreuz vornimmt, welches dem des Meßkreises entgegengeschaltet und mit dem *Sender* gekoppelt ist[1]). Dann machen sich die Intensitätsschwankungen des Senders an sich nicht mehr im Gesamtausschlag bemerkbar, höchstens noch etwas deswegen, weil mit Schwankungen der Intensität des Senders auch eine kleine Schwankung seiner Frequenz verbunden ist, so daß also der „Arbeitspunkt" nicht ganz derselbe ist.

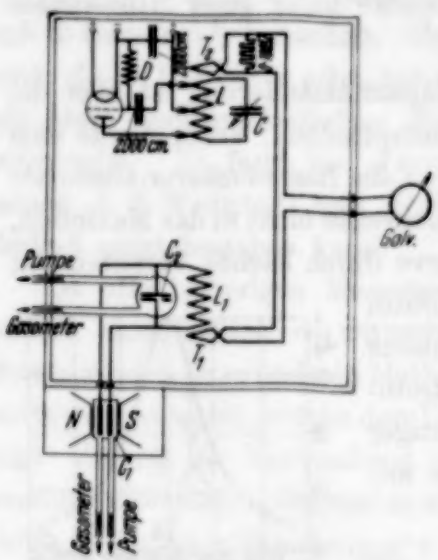


Fig. 2. Meßanordnung.

2. Die Apparatur. Die nach den verschiedenen Gesichtspunkten gegebene Apparatur, schematisch durch Fig. 2 dargestellt, besteht aus Sender, Resonanzkreis mit dem magnetisierten Gas und zwei Thermokreuzen mit Galvanometer.

a) *Der Sender* enthält eine Philips-10 Watt-Senderöhre TBO 4/10. Alle nicht unbedingt nötigen Schaltelemente mußten vermieden werden, um auch bei stundenlangem Betrieb die Wellenlänge vollständig und die

[1]) Alle Versuche, durch eine Potentiometerschaltung — an Stelle des gegengeschalteten Thermoelements — den Gesamtausschlag des Meßkreises zu kompensieren, schlugen fehl, weil auch bei bestem Bau des Senders die Intensitätsschwankungen viel größer sind als die erreichbare Meßgenauigkeit.

Intensität annähernd konstant zu halten. So zeigte sich bei den Vorversuchen, daß durch eine Gitterbatterie und einen Gitterwiderstand solche Schwankungen des Senders vergrößert wurden. Jedoch arbeitete die Röhre bei niedriger Anodenspannung (200 Volt) auch ohne diese Schaltelemente sehr gut. Zwischen Gitter und negativem Heizpol war nur eine Hochfrequenzdrossel D eingeschaltet. Die Selbstinduktion L des Kreises bestand aus fünf freitragenden Windungen versilberten Kupferdrahtes mit 5 mm Abstand und 83 mm Durchmesser. Die veränderliche Kapazität (Drehkondensator, „Förg"-Kurzwellenkondensator) hatte eine maximale Kapazität von 100 cm. Die beiden konstanten Kondensatoren von je 2000 cm Kapazität waren „Minos"-Plattenverdichter von Schott & Gen., Jena. Die Heizenergie (1 Amp. bei 6 Volt) lieferten drei Akkumulatoren hoher Kapazität, als Anodenbatterie dienten drei parallel geschaltete Sätze von je 100 Zellen kleiner Akkumulatoren. Alle Zuleitungen bestanden aus 2,5 mm starkem, blankem Kupferdraht.

b) *Der Resonanzkreis* enthält eine Spule und zwei parallel geschaltete Kondensatoren C_1 und C_2. Die Selbstinduktion L_1 (sechs Windungen 2,5 mm blanken Kupferdrahtes mit 9 cm Durchmesser und 5 mm Abstand) betrug etwa 3505 cm. Der Kondensator C_2 besteht aus zwei Messingplatten von 3×3 cm^2 Größe, im Abstand von 1,2 mm auf einer starken Hartgummiplatte befestigt. Ein darübergestülpter und festgekitteter Rezipient mit zwei Zuleitungen zu Pumpe und Gasometer ermöglichte die Evakuierung und die Gasfüllung des Kondensators. Der Kondensator C_1 besteht aus zwei Messingplatten von 9 cm Länge, 1,7 cm Breite und 6 mm Dicke, die mit ihren schmalen Seiten an zwei Hartgummistücken befestigt waren. Fünf mit Bernstein isolierte Schrauben gestatten, die Entfernung der Platten zu variieren und zu fixieren. Die beiden Hartgummihalter bilden außerdem die Verschlüsse eines Glasrohres von 22 mm äußerem Durchmesser, welches den Kondensator einhüllt[1]). Zur Gaszufuhr und zur Evakuierung waren diese Verschlüsse durchbohrt und mit Glasrohren versehen. Beide, die Kondensatoren C_1 und C_2 enthaltenden Gefäße sind mit Manometern verbunden. Die Kapazität der Kondensatoren wurde nach der Ladungsteilungsmethode zu $C_2 = 15{,}5$ cm, $C_1 = 40{,}7$ cm bestimmt. Die Wellenlänge des Resonanzkreises ist 28,8 m.

Durch Variation des Gasdruckes in den Kondensatoren konnte nur ein bestimmter Teil ihrer Gesamtkapazität geändert werden, der Teil, für den

[1]) Eine metallische Einhüllung des Kondensators verbot die hierdurch zu groß werdende Dämpfung.

das Füllgas Dielektrikum war. Der Rest der Kapazität mit dem Isolationsmaterial als Dielektrikum war konstant. Das Verhältnis der veränderlichen Kapazität des Kondensators C_2 zu der veränderlichen Kapazität des Kondensators C_1 betrug 6 : 7,1.

Der Elektromagnet (mit horizontal liegenden Spulen) lieferte 1080 Gauß. Die Polschuhe hatten 22 mm Abstand und 9 cm Durchmesser, so daß sie den Meßkondensator in seiner ganzen Länge einschlossen. In den Stromkreis des Magneten war eine Spule eingeschaltet, mit welcher der Einfluß seines Streufeldes auf das Galvanometer kompensiert wurde.

c) *Thermokreuze mit Galvanometer.* Mit den Spulen des Senders und des Resonanzkreises sind zwei Thermokreuze T_1 und T_2 induktiv gekoppelt und über ein Galvanometer *gegeneinander* geschaltet. Parallel zum Thermokreuz T_2 am Sender ist ein Stöpsel-Rheostat in Petroleum gelegt. T_1 ist der Indikator für den Resonanzkreis, während die Potentialdifferenz des Thermokreuzes T_2 ohne Änderung der Kopplung zur Kompensation benutzt wurde, indem der Überbrückungswiderstand variiert wurde.

Der Vorteil der verwendeten Anordnung liegt nicht nur in der automatischen Kompensation der Intensitätsschwankungen des Senders, sondern auch in ihrer Einfachheit und der Vermeidung neuer Schaltelemente mit der Möglichkeit neuer Fehlerquellen.

Die Thermokreuze T_1 und T_2 waren aus 0,05 mm starkem Kupfer- und Konstantandrähten hergestellt und hart verlötet. Sie waren evakuiert unter gleichzeitiger Erwärmung im elektrischen Ofen auf 400°. Das Galvanometer war ein hochempfindliches, astatisches Galvanometer nach Paschen mit 12,2 Ohm Widerstand, das mit einer Empfindlichkeit von $1{,}8 \cdot 10^{-10}$ Amp. pro Skt. bei 4 Sekunden Schwingungsdauer benutzt wurde.

Sender und Resonanzkreis waren durch einen geerdeten, doppelwandigen Metallkasten von der Größe $1 \times 1 \times 2$ m³ gegen äußere Einflüsse abgeschirmt. In einem zweiten, direkt danebenstehenden, mit Zinkblech bekleideten Kasten befand sich der Magnet. Die Senderröhre selbst war noch durch einen mehrfachen Eisenschutz gegen einen eventuellen Einfluß des Streufeldes auf sie und eine dadurch bedingte Wellenlängenänderung geschützt.

3. Prüfung und Empfindlichkeit der Methode. Die Apparatur mußte 3 bis 4 Stunden vor Beginn der Messungen eingeschaltet sein; auch dann war die Möglichkeit sicherer Versuche noch an konstante Zimmertemperatur gebunden.

Zur Prüfung der angenommenen linearen Beziehung zwischen Ausschlag und kleiner Verstimmung (d. h. konstanter Empfindlichkeit) in der Nähe

des Arbeitspunktes wurde der Kondensator C_1 mit trockener Luft gefüllt und der Kondensator C_2 ausgepumpt. Hierauf wurde der Luftdruck in C_1 langsam herabgesetzt und dabei die Galvanometerausschläge für beliebige Druckintervalle festgestellt. Für den ersten Druck wurde der Arbeitspunkt durch Aufnahme der Resonanzkurve mit einem Wattmeter unter Variation der Senderkapazität C eingestellt. Beim zweiten Druck blieb seine Wellenlänge konstant, die Einstellung des Arbeitspunktes erfolgte durch Druckänderung im Kondensator C_2 des Resonanzkreises.

Die Kapazität des Kondensators C_1 sei $C_1 = C_0 \varepsilon$; für Gase gilt mit hinreichender Genauigkeit $(\varepsilon - 1) \sim p$, also $\mathrm{d}\varepsilon \sim \mathrm{d}\, p$. Es ist also

$$\frac{\mathrm{d}\, C_1}{\mathrm{d}\, \varepsilon} = C_0 = \frac{\alpha}{\mathrm{d}\, p} = \text{Konstante},$$

wenn α der Ausschlag des Galvanometers des Meßkreises bei einer Verstimmung des Kondensators um $\mathrm{d}C_1$ ist.

Tabelle 1 und 2 geben zwei Meßreihen bei 724 bzw. 198,3 mm Ausgangsdruck; die Ausschläge Δn (zweite Spalte) für die Druckänderungen Δp der ersten Spalte wurden auf $\Delta p = 10$ mm umgerechnet (dritte Spalte). Die geforderte Linearität ist in beiden Meßreihen erfüllt, die Fehler (Spalte 3) sind allein auf Ablesungsfehler der Manometer zurückzuführen.

Tabelle 1.

Trockene Luft $P = 724$ mm.

Δp	Δn	$\overline{\Delta n}$ für $\Delta p = 10$ mm	Differenz in % gegen Mittel
8,7	141	162,1	+ 1,7
11,9	178	149,6	— 6,1
8,4	128	152,4	— 4,4
8,8	145	164,8	+ 3,4
8,1	134	165,4	+ 3,8
5,1	80	156,9	— 1,6
4,8	79	164,6	+ 3,3
Mittel $\overline{\Delta n} = 159{,}4$			

Tabelle 2.

Trockene Luft $P = 198{,}3$ mm.

Δp	Δn	$\overline{\Delta n}$ für $\Delta p = 10$ mm	Differenz in % gegen Mittel
12,2	186	152,5	— 4,0
9,4	152	161,7	+ 1,8
8,3	130	156,6	— 1,4
7,2	123	170,8	+ 7,5
8,1	132	163,0	+ 2,6
6,2	96	154,8	— 2,6
7,8	119	152,6	— 4,0
Mittel $\overline{\Delta n} = 158{,}9$			

Die DK. der Luft bei den Versuchstemperaturen, bezogen auf 760 mm, ist

$$\varepsilon_{\text{Luft}} = 1{,}0005488.$$

Nach den Tabellen 1 und 2 kommen auf 10 mm Hg Druckänderung 159,1 Skalenteile Galvanometerausschlag. Das entspricht einem Ausschlag von 12094 Skalenteilen, wenn der Druck um 760 mm variiert, oder $\varepsilon_{\text{Luft}}$

um $\varepsilon_{\text{Luft}} - 1 = 5{,}488 \cdot 10^{-4}$ geändert wird. Die sich hieraus ergebende Empfindlichkeit beträgt

$$4{,}54 \cdot 10^{-8} \text{ DK.-Änderung pro Skalenteil.}$$

Von einer Steigerung der Empfindlichkeit durch Vergrößerung der Schwingungsdauer des Galvanometers wurde bei unseren Messungen Abstand genommen, da die magnetischen Störungen zu groß wurden.

Über die höchste Empfindlichkeit der Methode ist folgendes zu sagen: Für 20 mm Hg Luftdruckänderung ließen sich (noch ohne volle Ausnutzung der maximalen Galvanometerempfindlichkeit) Ausschläge von mehr als 1000 Skalenteilen erzielen. Das würde eine Empfindlichkeit von ungefähr $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ (DK.-Änderung/Skalenteil) bedeuten. Hierbei waren die Ausschläge mit einer Unsicherheit von etwa $\pm$ 10% behaftet, die zum Teil auf der Überlastung der Thermokreuze beruht.

4. Die Messungen. Die Messungen, ob ein magnetisches Feld einen Einfluß auf die DK. der Gase ausübt, wurden an Argon und Sauerstoff gemacht, weil sie verhältnismäßig hohe Suszeptibilitäten verschiedener Vorzeichen haben. Die Gase waren durch Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei der Aufnahme zusammengehöriger Meßreihen wurde folgende Reihenfolge eingehalten:

1. Kompensation des direkten Einflusses des Magneten auf das Galvanometer durch eine Spule. Einstellen des günstigsten Arbeitspunktes. Dabei war Kondensator C_1 mit dem Meßgas gefüllt und Kondensator C_2 ausgepumpt.

2. Registrierung der Galvanometerausschläge, wenn das magnetische Feld ein- und ausgeschaltet wird.

3. Feststellung der Empfindlichkeit durch Druckänderung.

4. Auspumpen des Meßkondensators auf einen tieferen Druck unter gleichzeitiger Füllung des Kompensationskondensators.

5. Erneute Prüfung der Empfindlichkeit durch Druckänderung.

6. Nochmalige Registrierung der Galvanometerausschläge für Ein- und Ausschalten des magnetischen Feldes.

Durch diese Reihenfolge war es möglich, alle Messungen an einer Gasfüllung zu machen und die Vergleichbarkeit der Messungen untereinander zu wahren. Die Prüfung der Empfindlichkeit innerhalb der Meßreihen erwies sich als notwendig, da jede neue Justierung der Apparatur eine etwas andere Empfindlichkeit lieferte. Es ergab sich weder bei Argon noch bei Sauerstoff im Druckbereich von 724 bis 110 mm ein Einfluß des magnetischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante. Daher erübrigt sich die Wiedergabe

der Meßprotokolle. Aus der Empfindlichkeit und den Meßfehlern folgt, daß eine eventuell vorhandene Änderung der DK. der beiden Gase durch das magnetische Feld unter $4{,}6 \cdot 10^{-7}$ für Argon, unter $3{,}1 \cdot 10^{-7}$ für Sauerstoff liegt.

Zusammenfassung.

a) Es wird eine Resonanzmethode beschrieben, welche die Steilheit der Resonanzkurve zur Messung kleiner Änderungen der DK. ausnutzt und welche es gestattete, Änderungen der DK. von der Größenordnung 10^{-8} festzustellen.

b) Mit dieser Methode wurde festgestellt, daß ein magnetisches Feld von 1080 Gauß keinen Einfluß auf die DK. des Argons und des Sauerstoffs bei $\lambda = 30$ m Wellenlänge ausübt, der größer ist als $\Delta\varepsilon = 4{,}6 \cdot 10^{-7}$ bei Argon und $\Delta\varepsilon = 3{,}1 \cdot 10^{-7}$ bei Sauerstoff.

Vorliegende Arbeit wurde 1928 bis 1930 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen ausgeführt. Die benutzte Methode ist von Herrn Prof. Gerlach angegeben, dem ich auch für die Anregung zu dieser Untersuchung und für seine weitgehende Unterstützung bei ihrer Durchführung herzlichen Dank sage. Auch Herrn Priv.-Doz. Schütz bin ich für seine stete Hilfe aufrichtig dankbar.

Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte.

Von **H. Hellmann** in Hannover.

(Eingegangen am 20. Juli 1933.)

Man kann die Valenzkräfte zwischen Atomen deuten als Änderung der mittleren kinetischen Energie der Elektronen. Die Aufteilung der gesamten Störungsenergie erster Näherung in kinetische und potentielle bleibt in der Störungsrechnung willkürlich. Aus dem Virialsatz wird eine allgemeine Beziehung zwischen kinetischer, potentieller und Gesamtenergie für ein System von Atomen bei festgehaltenen Kernen abgeleitet.

1. Viele Eigenschaften quantenmechanischer Gebilde lassen sich schon verstehen, ohne daß man auf den *Wellen*charakter der Quantenzustände eingeht, wenn man nur die endliche Platzbeanspruchung der einzelnen Partikel im Phasenraum — ausgedrückt durch $\Delta x\, \Delta y\, \Delta z\, \Delta p_x\, \Delta p_y\, \Delta p_z = h^3$ — und dazu das Pauliprinzip, das höchstens zweifache Besetzung jedes solchen Platzes gestattet, berücksichtigt. Hierdurch tritt bekanntlich eine kinetische Nullpunktsenergie auf. Diese mittlere kinetische Energie der Elektronen ändert sich im allgemeinen bei Abänderung von Ortsparametern, wie z. B. der Kernkoordinaten eines Systems von Atomen. Die Ortsabhängigkeit der kinetischen Nullpunktsenergie bedeutet das Auftreten von Kräften, die klassisch gar kein Analogon haben. Der Zweck dieser Untersuchung ist, zu zeigen, wie man solche Kräfte für das anschauliche Verständnis der homöopolaren Anziehung und Abstoßung heranziehen kann.

Einen Vorstoß in dieser Richtung macht eine Arbeit von W. Lenz[1]) und H. Jensen[2]), die von der statistischen Formulierung des quantenmechanischen Variationsproblems nach der Thomas-Fermischen Theorie ausgeht und so die Abstoßungskräfte zwischen edelgasähnlichen Gebilden deutet als Zunahme der kinetischen Energie durch Auflockerung der Impulspackung in dem Überlappungsgebiet der Dichteverteilungen beider Atome. Hierbei erheben sich einige grundsätzliche Fragen über die Aufteilung der Störungsenergie in potentielle und kinetische Energie, die bei Lenz und Jensen nicht beantwortet werden. Zur Klärung dieser Fragen sollen die unten folgenden Entwicklungen beitragen und damit eine Begründung und

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932.
[2]) H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.

eine Begrenzung der sich bietenden Bilder für das Verständnis der homöopolaren Valenzkräfte geben. Es sei aber zunächst, ohne auf Detailfragen einzugehen, die anschauliche Deutung der Valenzerscheinungen geschildert.

Bei Durchdringung der Ladungswolken zweier Atome treten klassisch elektrostatische Kräfte auf, die in den interessierenden Kernabständen der Atome stets Anziehung bedeuten. Diese kommen zu den im folgenden betrachteten nichtklassischen Kräften additiv hinzu und sollen bei den weiteren Überlegungen nicht mehr beachtet werden.

Zum Verständnis des nichtklassischen Anteils gehen wir von einem stark schematisierten Atommodell aus. Jedes Atom sei in üblicher Weise aufgeteilt in Rumpf und Valenzelektronen. Im Rumpf sind alle Spine abgesättigt, die Valenzelektronen haben parallele Spine. Das ganze Atom begrenzen wir durch eine kugelförmige Potentialwand, welche die Elektronenwolke in einem endlichen Raum zusammenhält. Im Innern des Atoms grenzen wir den Rumpf, in dem dichteste mit dem Pauliprinzip verträgliche Packung herrscht, gegen die Valenzelektronen ab. Diese befinden sich also in einer Kugelschale, die nach innen durch den Rumpf, nach außen durch die Potentialwand begrenzt ist.

Die Elektronen haben eine kinetische Nullpunktsenergie, die um so kleiner ist, je größer der Raum ist, der ihnen zur Verfügung steht. Bei Annäherung zweier solcher Atome wird allmählich die äußere Potentialwand durchbrochen. Die Valenzelektronen jedes Atoms gewinnen damit die Möglichkeit, sich bei Antiparallelstellung der Spine auch in der Valenzschale des anderen Atoms aufzuhalten. Durch diese Vergrößerung des zur Verfügung stehenden Raumes für die Valenzelektronen jedes Atoms sinkt aber die mittlere kinetische Energie jedes Valenzelektrones ab und bewirkt so die Anziehungskräfte der homöopolaren Valenz. Weiteres Ineinanderschieben der Atome vergrößert zunächst die Bresche in der Außenwand und verbessert damit die Übergangsmöglichkeit der Valenzelektronen zum andern Atom, verkleinert aber schließlich den Gesamtraum der Valenzelektronen durch das Eindringen der Rümpfe, innerhalb deren für jene kein Platz ist. Dieser Einfluß äußert sich in der üblichen Störungsrechnung als Abstoßung zwischen Valenzelektronen und dem Rumpf des anderen Atoms. Wenn schließlich die Dichteverteilungen der Rümpfe sich gegenseitig zu überdecken beginnen, kommen die Abstoßungskräfte der Rümpfe untereinander hinzu. Denn für diese bedeutet ja, da alle Spine schon gepaart sind, das Ineinanderschieben der Dichten eine Verkleinerung des gesamten Raumes, also ein Anwachsen der kinetischen Energie (siehe dazu Lenz, Jensen, a. a. O.). Die in der Chemie gebräuchliche Vorstellung undurchdringlicher bzw. schwach

elastisch nachgiebiger Atomrümpfe wird so präzisiert, indem die Rolle der elastischen Energie von der mittleren kinetischen Elektronenenergie übernommen wird.

Zur Reichweite dieser Bilder ist festzustellen, daß sie nach Hinzufügung der klassischen potentiellen Energie der sich durchdringenden Ladungswolken zum Verständnis und zur Abschätzung der gesamten Störungsenergie erster Näherung berechtigt sind. Höhere Näherungen, welche die gesamte Störungsenergie nur wenig korrigieren, können aber die vorgenommene Aufteilung der gesamten Energiestörung auf Störung der kinetischen und Störung der potentiellen Energie völlig abändern. Mit dieser Einschränkung kann man aber sagen, daß die homöopolaren Valenzkräfte, die in der wellenmechanischen Behandlung als komplizierte Resonanzvorgänge erscheinen, die einfache Deutung zulassen. Das soll nun genauer begründet werden.

2. Der Schrödingerschen Theorie und der Thomas-Fermischen Näherung auf statistischer Grundlage ist gemeinsam die Aufstellung eines Variationsproblems mit der Forderung, die Gesamtenergie des Systems

$$\bar{H} = \bar{T} + \bar{U} = \int \bar{\psi} H \psi \, \mathrm{d}\tau \quad \text{bzw.} \quad = \int H(\varrho) \, \mathrm{d}\tau,$$

die sich aus kinetischer Energie $\bar{T}$ und potentieller Energie $\bar{U}$ zusammensetzt, durch Wahl der — normierten — Eigenfunktion ψ bzw. der Dichteverteilung ϱ zu einem Minimum zu machen. Während in der Schrödingerschen Theorie das Pauliprinzip durch die Antisymmetrieforderung an ψ erfüllt wird, trägt nach Thomas-Fermi der Ausdruck für die Dichte der kinetischen Energie $T(\varrho)$ dem Pauliprinzip Rechnung. Der beiden Ansätzen gemeinsame nichtklassische Zug liegt darin, daß wegen des endlichen Platzbedarfs jedes Elektrons im Phasenraum und wegen des Pauliprinzips die kinetische Energie $\bar{T}$ beim absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht verschwinden kann. Um den Einfluß derselben auf die gesamte Wechselwirkung zwischen zwei Atomen übersehen zu können, müssen wir die Frage der Aufteilung der Störungsenergie in kinetische und potentielle Energie beantworten.

Die strenge und die nach Lenz (a. a. O.) von der statistischen Näherung ausgehende Störungsrechnung lassen sich vom Variationsprinzip aus gemeinsam übersehen. Wenn wir die zugelassene Funktionenschar ψ bzw. ϱ durch eine Reihe von Parametern α_i charakterisieren, wird das Variationsproblem bekanntlich auf ein gewöhnliches Extremumproblem zurückgeführt, welches lautet

$$\frac{\partial \bar{H}}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial \bar{T}}{\partial \alpha_i} + \frac{\partial \bar{U}}{\partial \alpha_i} = 0. \tag{1}$$

Bilden wir den Erwartungswert $\overline{H}$ anstatt mit den richtigen Funktionen $\psi(\alpha_i^0)$ bzw. $\varrho(\alpha_i^0)$ mit den etwas abweichenden Funktionen $\psi(\alpha_i)$ bzw. $\varrho(\alpha_i)$, dann unterscheidet sich das so gefundene $\overline{H}(\alpha_i)$ von $\overline{H}(\alpha_i^0)$ wegen (1) nur um Glieder zweiter Ordnung. Deshalb erhält man bekanntlich in der üblichen Störungsrechnung die Energie in erster Näherung, wenn man die Eigenfunktionen nullter Näherung benutzt. Mit genau demselben Recht erhält man in der Thomas-Fermischen Theorie eine erste Näherung für die Energie, wenn man die nullte Näherung für ϱ zur Auswertung der Integrale einsetzt. Dies ist das von Lenz (a. a. O.) angegebene und von Jensen (a. a. O.) für den Fall des Rubidiumbromids mit Erfolg durchgeführte Näherungsverfahren.

Wegen (1) ergibt sich mit in erster Ordnung falschem ψ bzw. ϱ $\overline{H}$ zwar bis zur ersten Ordnung genau. Da aber keineswegs

$$\frac{\partial \overline{T}}{\partial \alpha_i} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \overline{U}}{\partial \alpha_i}$$

einzeln verschwinden, unterscheiden sich

$$\overline{T}(\alpha_i) \quad \text{und} \quad \overline{U}(\alpha_i)$$

schon in erster Ordnung von den wahren Werten

$$\overline{T}(\alpha_i^0) \quad \text{und} \quad \overline{U}(\alpha_i^0).$$

Das gilt für die Störungsrechnung sowohl der Schrödingerschen als der Thomas-Fermischen Theorie. Der in der n-ten Näherung für die Gesamtenergie $\overline{H}$ auftretenden Aufteilung derselben auf kinetische $\overline{T}$ und potentielle $\overline{U}$ kommt daher nur die Genauigkeit der $(n-1)$-ten Näherung für $\overline{H}$ zu, insbesondere ist darin keine grundsätzliche Verschiedenheit der physikalischen Aussagen zu sehen, wenn die beiden Störungsrechnungen, die ja mindestens im Grenzfall vieler Elektronen annähernd dieselbe Gesamtenergie liefern müssen, die Energiestörung erster Näherung in ganz verschiedener Weise aus Störung der potentiellen Energie und Störung der kinetischen Energie zusammensetzen[1]). Um gültige Aussagen über die Aufteilung der Energie in erster Näherung machen zu können, bedarf man im Rahmen der Störungsrechnung in beiden Fällen einer ersten Näherung

[1]) Übrigens ergibt sich die Störung der kinetischen Energie beim Bindungsproblem auch in der Heitler-Londonschen Störungsrechnung schon bei Benutzung der nullten Näherung von Null verschieden. Man überzeugt sich leicht, daß außerdem von der Eigenfunktionsstörung erster Ordnung Glieder erster Ordnung zur Störung der Erwartungswerte von potentieller Energie und von kinetischer Energie hinzukommen, die sich erst bei Bildung von $\overline{H} = \overline{T} + \overline{U}$ wegheben.

von ψ bzw. ϱ. Durch Benutzung einer allgemeinen Beziehung läßt sich allerdings, wie in Abschnitt 3 gezeigt wird, diese Notwendigkeit umgehen.

Für die nichtklassischen Kräfte zwischen abgeschlossenen Schalen, die in der wellenmechanischen Störungsrechnung als Austauschintegrale auftreten, hat sich also in der vom Thomas-Fermischen Variationsproblem ausgehenden Störungsrechnung ein anschauliches Bild eingestellt. Nach diesem ist die Ursache der Abstoßungskräfte in der durch das Pauliprinzip geforderten Auflockerung der Impulspackung bei Steigerung der Raumdichte im Überlappungsgebiet, also in einem Anwachsen der kinetischen Elektronenenergie zu sehen.

Solche und ähnliche Bilder sind nach dem oben Gesagten zwar heuristisch berechtigt, insofern als sie eine richtige Abschätzung der Störung der Gesamtenergie erlauben und die Ursachen ihrer Änderung anschaulich machen. Man darf aber nicht vergessen, daß eine völlige Änderung der *Aufteilung* der Störungsenergie möglich ist, die nur eine geringfügige Änderung der Summe nach sich zieht. In diesem Sinne ist die in irgendeinem ersten Störungsschritt auftretende Aufteilung als zufällig anzusehen.

Daß aber zur Ausrechnung der *gesamten* Störung der Lenzsche Ansatz sogar weiter reicht, als man nach seiner statistischen Begründung erwarten sollte, zeigt eine Anwendung auf die Wechselwirkung von zwei He-Atomen. Hier käme zur klassischen Anziehung der sich durchdringenden Ladungswolken ein Abstoßungsglied von der Form

$$\frac{9\pi}{10}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3} e^2 a_0 \int [(\varrho_a + \varrho_b)^{5/3} - \varrho_a^{5/3} - \varrho_b^{5/3}]\, d\tau \qquad (a_0\text{: Wasserstoffradius})$$

hinzu[1]), worin ϱ_a und ϱ_b die Teilchendichten um die beiden Atome bedeuten.

Das Integral läßt sich leicht roh abschätzen. Dazu setzen wir für den Integranden unter Wahrung der Symmetrie und der Dimension näherungsweise

$$(2^{5/3} - 2)\, \varrho_a^{5/6}\, \varrho_b^{5/6}.$$

Der Zahlenfaktor ist dabei so gewählt, daß in dem wichtigsten Gebiet, nämlich in der Mittelebene zwischen den Atomen, also bei $\varrho_a = \varrho_b$ der Integrand richtig ist. Die Schätzung liefert eine obere Grenze, da der angenäherte Integrand außer in den Gebieten

$$\varrho_a = \varrho_b, \quad \varrho_a = 0, \quad \varrho_b = 0,$$

wo er exakt gilt, stets etwas zu groß ist. Mit

$$\varrho = \frac{2}{a_0^3 \pi}\left(\frac{27}{16}\right)^3 e^{-\frac{27}{8}\frac{r}{a_0}}$$

[1]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **77**, 735, 1932.

läßt sich das Integral elementar ausführen. Nach Hinzufügung der klassischen Wechselwirkung der starr gedachten Ladungswolken und der van der Waalsschen Kräfte[1]) bekommt man eine Potentialkurve, die ihr Minimum bei 3,4 Å hat. Ähnlich erhielt Gentile[2]) durch additive Überlagerung der Heitler-Londonschen und der van der Waalsschen Kräfte die Gleichgewichtslage bei 3,1 Å. Der Platzbedarf des He-Atoms im flüssigen He ist (3,6 Å)^3, also in brauchbarer Übereinstimmung mit beiden Resultaten. Der größere Gleichgewichtsabstand in unserem Resultat liegt an dem flacheren Abfall der geschätzten Abstoßungsenergie. Bei etwa $R = 0{,}8$ Å würde diese die von Gentile berechnete Kurve schneiden.

Nach der Erfahrung beim He kann man hoffen, allgemein für den von den Atomrümpfen herrührenden Anteil der gesamten Wechselwirkung zwischen zwei Atomen, der bekanntlich additiv zur Energie der Valenzelektronen des Moleküls hinzukommt[3]), auf diese Weise eine brauchbare Abschätzung zu erhalten.

Da in der üblichen Störungsrechnung der Anziehungs- und der Abstoßungsfall sich nur durch das Vorzeichen von Austauschintegralen unterscheiden, muß sich auch für den Bindungsfall eine anschauliche Deutung finden lassen, die nicht von komplizierten Resonanzvorgängen in hochdimensionalen Räumen, sondern nur von der Tatsache des Platzbedarfs eines Elektrons im Phasenraum und vom Pauliprinzip Gebrauch macht. Das scheint in der Tat möglich und soll jetzt genauer ausgeführt werden.

Stets wird zwar durch die Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen eine Bresche in die Wände der Potentialmulden um die beiden Kerne geschlagen, welche den Elektronen des einen Atoms erlaubt, sich auch in der Umgebung des andern Atoms aufzuhalten. Bei Durchdringung voll besetzter Atomschalen wird dabei der Platz im Koordinatenraum für jedes einzelne Elektron verkleinert, deshalb die Impulszelle und damit die kinetische Energie vergrößert. Aber für Valenzelektronen, die einen unabgesättigten Spin mitbringen und deshalb bei Absättigung der Spine denselben Raum besetzen dürfen, bedeutet die Übergangsmöglichkeit zum anderen Atom eine Ausbreitung im Koordinatenraum, damit eine Schrumpfung im Impulsraum und ein Absinken der kinetischen Energie. In den „Austauschintegralen" der wellenmechanischen Störungsrechnung zum Bindungsproblem ist tatsächlich die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons zum anderen Atom infolge der Potentialmulde beim fremden Kern ausschlaggebend.

[1]) F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930.
[2]) G. Gentile, ebenda **63**, 795, 1930.
[3]) H. Hellmann, ebenda **82**, 192, 1933.

Daß die Austauschwechselwirkung der Elektronen untereinander für das qualitative Verständnis der Valenz unwesentlich ist, zeigt auch die Hundsche[1]) Betrachtungsweise vom Einelektronenproblem aus. Bei zu starker Überdeckung der beiden Atome wird die Potentialmulde wieder kleiner, deshalb ist — abgesehen von anderen Einflüssen — das Minimum der Energie in einer Entfernung der Kerne zu erwarten, in der die gesamte Potentialmulde, die von beiden Kernen bzw. Rümpfen gebildet wird, möglichst groß ist, ohne einen trennenden Potentialberg zwischen den Atomen und eine zu starke Überdeckung der abgeschlossenen Schalen aufzuweisen.

Man versteht auf diese Weise anschaulich das Zustandekommen der homöopolaren Valenz als Absinken der kinetischen Energie der Valenzelektronen. Im Falle der Abstoßung voll besetzter Schalen bot sich in der Thomas-Fermischen Theorie ein Formalismus, der das anschauliche Bild genau wiedergibt. Für die homöopolare Anziehung ist zwar, wie gezeigt, auch für das einzelne Elektron noch dasselbe Bild auf Grund des Platzbedarfs im Phasenraum möglich, es fehlt aber der entsprechende Formalismus einer Störungsrechnung. Ziemlich deutlich findet man immerhin das anschauliche Bild wieder in der Hundschen (a. a. O.) wellenmechanischen Störungsrechnung für ein Elektron unter dem Einfluß zweier Kerne. In unserem rohen Bild nicht enthaltene Einzelheiten, wie der Umstand, daß die Potentialschwelle zwischen den Atomen nicht für jedes Valenzelektron gleich durchlässig ist, kommen dann auch zum Ausdruck.

3. Wir kehren zur Frage der „wahren" Aufteilung zwischen kinetischer und potentieller Energie zurück. Es soll gezeigt werden, wie durch Anwendung des Virialsatzes diese Frage beantwortet werden kann, ohne daß höhere Näherungen von ψ und ϱ als die zur Energiebestimmung notwendigen bekannt sind.

Der Virialsatz läßt sich für ein System von Elektronen im Felde von Kernen mit den Koordinaten $\mathfrak{r}_k$ und den Ladungen Z_k nach Fock[2]) in die Form bringen:

$$2\overline{T} = -\overline{U}_E - \sum_k \mathfrak{r}_k \int \overline{\psi}(\nabla_k U_E)\,\psi\,\mathrm{d}\tau = -\overline{U}_E - \sum_k \mathfrak{r}_k Z_k (\nabla' \varphi)_{\mathfrak{r}_k}, \quad (2a)$$

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **73**, 1, 565, 1931.

[2]) V. Fock, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 497, 1932. Fock leitet auch die Gültigkeit des Virialsatzes in der Thomas-Fermischen Theorie ab. Jensen zeigte (ZS. f. Phys. **81**, 611, 1933), daß wegen des Unendlichwerdens der negativen Ladungsdichte am Kern eine Modifikation am Virialsatz der Thomas-Fermischen Theorie anzubringen ist, die den Beitrag dieses Teiles der negativen Ladung zur Feldstärke am Ort des Kerns ausschließt.

worin φ das von der gesamten Elektronenwolke erzeugte elektrische Potential bedeutet und die Bildung des Gradienten ∇' bei festgehaltener Ladungsverteilung der Elektronen zu erfolgen hat. Wir können deshalb mit der von der Elektronenwolke erzeugten Feldstärke $\mathfrak{E}'_k$ [1]) auch schreiben:

$$2\,\bar{T} = -\,\bar{U}_E + \sum_k Z_k\,\mathfrak{r}_k\,\mathfrak{E}'_k. \tag{2b}$$

Wir wollen auf der rechten Seite die potentielle Energie der Kerne U_K zu $\bar{U}_E$ hinzufügen. Da U_K eine homogene Funktion (-1)-ten Grades der Kernkoordinaten ist, gilt

$$U_K = -\sum_k \mathfrak{r}_k\,\nabla_k U_K = \sum_k Z_k\,\mathfrak{r}_k\,\mathfrak{E}''_k,$$

$\mathfrak{E}''_k$ [1]) bedeutet die von sämtlichen übrigen Kernen am Ort des k-ten Kernes erzeugte Feldstärke. Somit können wir (2 b) schreiben:

$$2\,\bar{T} = -\,(\bar{U}_E + \bar{U}_K) + \sum Z_k\,\mathfrak{r}_k\,(\mathfrak{E}'_k + \mathfrak{E}''_k) = -\,\bar{U} + \sum_k Z_k\,\mathfrak{r}_k\,\mathfrak{E}_k, \tag{2c}$$

worin $\bar{U}$ die gesamte potentielle Energie, $\mathfrak{E}_k$ die gesamte am Ort $\mathfrak{r}_k$ des k-ten Kernes durch alle übrigen Ladungen erzeugte Feldstärke bedeutet. Ein T_K tritt natürlich nicht auf, weil wir die Kerne klassisch, als lokalisierbare Punktladungen betrachtet haben, wie es bei Behandlung von Bindungsfragen üblich und in erster Näherung berechtigt ist.

In der Form (2c) würde der Virialsatz immer noch eine detaillierte Kenntnis der Ladungsverteilung der Elektronen verlangen, um die Summe ausrechnen zu können. Wegen der klassischen Behandlung der Kerne bietet sich aber eine einfache Umformung dar.

$Z_k\mathfrak{E}_k$ ist die elektrische Feldkraft auf den k-ten Kern. Diese muß sich aber auch schreiben lassen als

$$-\,\nabla_k \bar{H}\,(\mathfrak{r}_k) = -\,\nabla_k\,(\bar{T} + \bar{U})\text{ [2])}.$$

Das führt zu der wichtigen Beziehung:

$$Z_k\,\mathfrak{E}_k = -\,\nabla_k \bar{H}, \tag{3a}$$

die man auch auf folgende Weise direkt begründen kann.

---

[1]) Das Recht, den klassischen Potential- und Feldstärkenbegriff zu benutzen, entspringt daraus, daß die Kerne mit den Elektronen keinen Austausch aufweisen und daß auch die Austauscherscheinungen der Kerne untereinander in dieser Näherung vernachlässigt werden dürfen. Die volle Rechtfertigung erfährt die hier gegebene Ableitung durch die unten folgende direkte Begründung der Beziehung (3).

[2]) Hierauf beruht z. B. die übliche Behandlung der Kernschwingungen.

Wir notieren dazu die Gesamtenergie $\overline{H}$ (einschließlich Wechselwirkung der Kerne untereinander) als Funktion der Kernkoordinaten, die auch in die Eigenfunktionen als Parameter eingehen:

$$\overline{H} = \int \overline{\psi}(\mathfrak{r}_k)\, H(\mathfrak{r}_k)\, \psi(\mathfrak{r}_k)\, \mathrm{d}\tau$$

und bilden

$$\nabla_k \overline{H} = \int (\nabla_k \overline{\psi})\, H\, \psi\, \mathrm{d}\tau + \int \overline{\psi} H\, (\nabla_k \psi)\, \mathrm{d}\tau + \int \overline{\psi}\, (\nabla_k H)\, \psi\, \mathrm{d}\tau.$$

Die ersten beiden Integrale verschwinden aber für jeden Punkt $\mathfrak{r}_k$ wegen der Extremumseigenschaft von $\overline{H}$. $\mathfrak{r}_k$ spielt hierbei die Rolle eines Parameters von Art der α_i in Gleichung (1). Es bleibt deshalb übrig:

$$\nabla_k \overline{H} = \int \overline{\psi}\, (\nabla_k H)\, \psi\, \mathrm{d}\tau = \int \overline{\psi}\, (\nabla_k U)\, \psi\, \mathrm{d}\tau = -Z_k \mathfrak{E}_k\, ^1). \qquad (3\mathrm{b})$$

Damit haben wir Gleichung (3a) wieder gewonnen.

Mit (3) bekommt der Virialsatz (2c) die einfache Form:

$$2\,\overline{T} = -\overline{U} - \Sigma\, \mathfrak{r}_k \nabla_k \overline{H}. \qquad (4)$$

Aus (4) zusammen mit der Beziehung $\overline{U} + \overline{T} = \overline{H}$ kennt man damit die Aufteilung der Gesamtenergie auf $\overline{U}$ und $\overline{T}$ mit derselben Genauigkeit, mit der $\overline{H}$ als Funktion der $\mathfrak{r}_k$ bekannt ist.

Wir interessieren uns nur für die Energien in ihrer Abhängigkeit von den Kernkoordinaten. Indem wir das System bei unendlichen Kernabständen durch den Index Null kennzeichnen und für die Energieänderungen infolge der Wechselwirkung der Atome $\overline{T} - \overline{T}_0 = \Delta \overline{T}$, $\overline{U} - \overline{U}_0 = \Delta \overline{U}$ und $\overline{H} - \overline{H}_0 = \varepsilon$ schreiben, erhalten wir aus $2\,\overline{T}_0 = -\overline{U}_0$ und $2\,\overline{T} = -\overline{U} - \Sigma \mathfrak{r}_k \nabla_k \varepsilon$ schließlich:

$$\Delta\, \overline{T} = -\varepsilon - \sum_k \mathfrak{r}_k \nabla_k \varepsilon. \qquad (5\mathrm{a})$$

In der Gleichgewichtslage der Kerne ist $\nabla_k \varepsilon = 0$. Dies bedeutet nach (3) auch $\mathfrak{E}_k = 0$ und besagt mit (3) zusammen, daß nicht nur das Gesamtsystem, sondern auch die Elektronenwolke für sich und die — lokalisierten — Kerne für sich eine Gleichgewichtslage einnehmen müssen. Für den Spezialfall hätte man die aus (5a) so resultierende Beziehung $\Delta \overline{T} = -\varepsilon$ auch aus dem Virialsatz für Elektronen *und* Kerne bei festgehaltenem Systemschwerpunkt gewinnen können, indem man die kinetische Nullpunktsenergie der Kerne vernachlässigte[2]).

---

[1]) Vgl. (2a) und (2b).

[2]) Nach Abseparierung der Schwerpunktsbewegung hat die kinetische Energie des nunmehr abgeschlossenen Systems von insgesamt f Teilchen die Form

$$T = \sum_1^{f-1} -\frac{\hbar^2}{2\,m_i}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}\right)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2\,M} \sum_{i,k=1}^{f-1} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i\, \partial x_k} + \frac{\partial^2}{\partial y_i\, \partial y_k} + \frac{\partial^2}{\partial z_i\, \partial z_k}\right). \qquad M = \sum_1^f m_i$$

Wir illustrieren (5a) noch durch den Spezialfall zweier Atome. Dabei liege der Koordinatenanfang in einem Kern, eine Achse in Richtung des zweiten Kerns. Der Kernabstand sei R. Dann wird aus (5a):

$$\Delta \overline{T} = -\varepsilon - R\frac{\mathrm{d}\,\varepsilon}{\mathrm{d}\,R} = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,R}\varepsilon R. \tag{5b}$$

Aus der Potentialkurve $\varepsilon\,(R)$ für die gesamte Wechselwirkung der beiden Atome können wir damit für jeden Punkt die Störung der kinetischen und der potentiellen Energie allein entnehmen. Wir notieren für einige einfache Fälle die Aufteilung der Störungsenergie.

Für den Rubidiumkristall im Gleichgewicht erhielt Jensen[1]) $\varepsilon = -5{,}6$ Volt. Die wirkliche Änderung der kinetischen Energie müßte nach (5) also $+5{,}6$ Volt, die der potentiellen Energie $= -11{,}2$ Volt sein. Bei Jensen setzt sich dagegen ε aus nur etwa 1,6 Volt kinetischer und $-7{,}2$ Volt potentieller Energie zusammen. Trotz ihres Wertes für die anschauliche Deutung der nichtklassischen Kräfte und ihrer Berechtigung für die Bestimmung von ε ist, wie oben allgemein begründet, der sich in dieser Näherung ergebenden Aufteilung der Energie keine weitergehende Bedeutung beizulegen. Dasselbe gilt für wellenmechanische Näherungsrechnungen.

Überraschend ergibt sich z. B. für entfernte Atome, zwischen denen van der Waalssche Kräfte wirken ($\varepsilon = \mathrm{const}/R^6$), aus (5b): $\Delta\overline{T} = 5\,\varepsilon$, $\Delta\overline{U} = -4\,\varepsilon$, ganz im Gegensatz zur anschaulichen Deutung, nach der man die Ursache der van der Waalsschen Kräfte in einer Abnahme der mittleren potentiellen Energie durch statistische Orientierung der Elektronenkoordinaten der beiden Atome gegeneinander (bei nahezu ungestörter Kugelsymmetrie der einzelnen Ladungsverteilungen) sehen würde.

Schließlich seien die Verhältnisse bei der Wechselwirkung zweier Edelgasatome skizziert. Die Potentialkurve wird bei mittleren Kernabständen ungefähr die Form $\varepsilon = A\,e^{-\eta R}$ haben. Hiermit würde $\Delta\overline{T} = (\eta R - 1)\,\varepsilon$, also der prozentuale Anteil der kinetischen Energie

(s. z. B. van der Waerden, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik, Berlin, Springer, 1932, S. 9). Das Auftreten der doppelten Produktglieder ändert, wie man leicht nachrechnet, nichts an der für Ableitung des Virialsatzes wichtigen Beziehung

$$\sum_i \int \overline{\psi}\,(T\,\mathfrak{r}_i\,\nabla_i - \nabla_i\,\mathfrak{r}_i\,T)\,\psi\,\mathrm{d}\tau = 2\,\overline{T}.$$

Da auch die potentielle Energie in den $(f-1)$ Koordinaten homogen bleibt, gilt für das Molekül in der Gleichgewichtslage wie für das einzelne Atom:

$$2\,\overline{T}_{\mathrm{ges}} = -\,\overline{U}_{\mathrm{ges}}. \qquad (\overline{T}_{\mathrm{ges}} = \overline{T}_K + \overline{T}_E,\quad \overline{U}_{\mathrm{ges}} = \overline{U}_K + \overline{U}_E).$$

[1]) H. Jensen, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932.

an der Gesamtenergie ansteigend mit wachsendem R. Bei größeren R beginnen aber die van der Waalsschen Kräfte zu überwiegen und das Verhältnis $\Delta\overline{T}:\varepsilon$ strebt dem oben abgeleiteten Grenzwert 5 zu.

Für He liegt der Gesamtverlauf $\varepsilon\,(R)$ in brauchbarer Näherung vor[1] [2]). Aus den genannten Arbeiten und einer eigenen Nachrechnung ergab sich zunächst, daß im Abstoßungsgebiet stets $\Delta\overline{T}$ positiv und $\Delta\overline{U}$ negativ ist, wie man es anschaulich erwarten würde. Bei Kernabständen von 1 bis 2 Å sind die Beträge von $\Delta\overline{T}$ und $\Delta\overline{U}$ aber überraschend groß, nämlich drei- bis zwölfmal so groß als ε. In dem bei größeren Kernabständen beginnenden Übergangsgebiet zu van der Waalsschen Kräften ergeben sich noch größere Verhältnisse $\Delta\overline{T}:\varepsilon$, gerade hier bedeutet aber die vorausgesetzte Überlagerung von van der Waalsschen und Austauschkräften eine schlechte Näherung für $\varepsilon\,(R)$ und erst recht für $\mathrm{d}\,\varepsilon/\mathrm{d}\,R$. Erst in der Gegend des Minimums wird $\Delta\overline{T}:\varepsilon$ wieder kleiner. Interessant ist auch, daß $\Delta\overline{U}$ bei Kernabständen von 1 bis 2 Å durchschnittlich zehnmal so groß ist als die klassische Wechselwirkung der sich durchdringenden Ladungswolken einschließlich der van der Waalsschen Kräfte, ganz im Gegensatz zur „anschaulichen" Aufteilung.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß die endgültig, d. h. in höherer Näherung, sich einstellende Aufteilung zwischen kinetischer und potentieller Energie ganz anders ist, als man sie nach irgendeinem ersten Näherungsschritt für die Gesamtenergie und nach den dabei sich bietenden Bildern erwartet.

Festzuhalten ist trotzdem, daß die Brauchbarkeit der anschaulichen Bilder für die erste Näherung der Gesamtenergie hierdurch nicht beeinträchtigt wird.

Ich bin Herrn Professor Fues für fördernde Diskussionen zu diesen Überlegungen sehr zu Dank verpflichtet.

---

[1]) J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 349, 1927.
[2]) G. Gentile, ZS. f. Phys. **63**, 795, 1930.

Auslöschung der Fluoreszenz des Tellurdampfes durch magnetische Felder.

Von **Roman Smoluchowski** in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Juli 1933.)

Die bis jetzt nur beim Jod bekannte auslöschende Wirkung des magnetischen Feldes auf die Fluoreszenz wurde für die sichtbaren, mit den Hg-Linien 4358 und 4046 Å erregten Tellurresonanzserien festgestellt. Die Ergebnisse scheinen nicht mit der bisherigen Deutung der Erscheinung im Einklang zu sein. Es wird hierbei die Möglichkeit einer quantenmechanischen Erklärung in Betracht gezogen.

1. Einleitung.

Wie bekannt, wird die Fluoreszenz des Joddampfes in hohen magnetischen Feldern stark ausgelöscht. Diese Erscheinung wurde im Jahre 1913 von Steubing[1]) entdeckt und später von Wood und Ribaud[2]), Turner[3]), Genard[4]), Berg[5]), Oldenberg[6]) und anderen eingehender untersucht. Die erste mögliche Erklärung dieses Effektes wurde von Franck und Grotrian[7]) vorgeschlagen, indem sie ihn als eine Dissoziation der angeregten Moleküle betrachteten. Die experimentellen Ergebnisse scheinen aber auf die Unrichtigkeit dieser Deutung hinzuweisen. Da Oldenberg keinen Einfluß des magnetischen Feldes auf die Bandenabsorption des Joddampfes finden konnte, müßte, im Falle eines Versuches der Deutung durch die Störung der energetischen Molekülniveaus, der Einfluß des Feldes nur auf den oberen, angeregten Zustand beschränkt sein.

Eine neue Idee über den Mechanismus dieser Erscheinung brachten die Experimente von Turner. Er untersuchte die Abhängigkeit der Auslöschung im Joddampf von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Das deutliche Maximum, welches er für die Wellenlängen zwischen 5100 und 5300 Å beobachtete, hat die Analogie der Auslöschung mit dem bekannten Effekt der Prädissoziation nahegelegt. Die Auslöschung wird von diesem Standpunkt aus als ein strahlungsloser Übergang von einem stabilen in

---

[1]) W. Steubing, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 1181, 1913; Ann. d. Phys. **58**, 55, 1919; **64**, 673, 1921.

[2]) R. W. Wood u. G. Ribaud, Phil. Mag. **27**, 1009, 1914.

[3]) L. A. Turner, ZS. f. Phys. **65**, 464, 1930; Phys. Rev. **38**, 574, 1931; **41**, 627, 1932.

[4]) J. Genard, ZS. f. Phys. **77**, 791, 1932.

[5]) W. Berg, ebenda **79**, 89, 1933.

[6]) O. Oldenberg, ebenda **57**, 186, 1929.

[7]) J. Franck u. W. Grotrian, ebenda **6**, 35, 1921.

einen unstabilen Zustand gedeutet. Ein solcher Übergang kann, wie bekannt, gemäß dem Franck-Condonschen Prinzip in dem Schnittpunkt, oder in seiner Nähe, zweier Potentialkurven des Franck-Condonschen Schemas stattfinden; außerdem aber müssen noch die Kronigschen Auswahlregeln erfüllt sein. Von dieser Idee stammt die Van Vleckschе[1]) Theorie der magnetischen Auslöschung, die kurze Zeit nach den Turnerschen Ergebnissen angegeben worden ist. Van Vleck nimmt an, daß beim Jod und vielleicht auch bei anderen Elementen das magnetische Feld die Auswahlregel, welche einen strahlungslosen Übergang und somit einen Zerfall unmöglich macht, durchbricht. Im Jod kann bei entsprechenden energetischen Verhältnissen die Prädissoziation nicht stattfinden, da Übergänge, welche in Hinsicht auf die Symmetrieregeln zulässig sind, $\Delta J = \pm 1$ entsprechen, während die Kronigschen Regeln nur $\Delta J = 0$ erlauben. Das ist eben die Regel, welche durch das Feld durchbrochen wird, wodurch die Dissoziation des Moleküls ermöglicht wird.

Eine ähnliche Erscheinung[2]) wurde in dieser Arbeit für die sichtbaren Tellurresonanzserien untersucht. Der Verlauf der Potentialkurven für das Tellurmolekül ist nicht genau bekannt, aber einige Ergebnisse der Untersuchungen von Heil[3]) und Hirschlaff[4]) berechtigen zu der Voraussetzung, daß die nötigen Verhältnisse vorhanden sind. Außerdem läßt das relativ große Atomgewicht des Tellurs erwarten, daß die Spin-Bahnmoment-Koppelung sich als genügend stark erweisen wird, um als ein wesentlicher Faktor zur Unterscheidung zwischen den stabilen und unstabilen Zuständen aufzutreten; ein Umstand, der von großer Bedeutung bei der Auslöschung im Joddampf[5]) ist.

II. Experimentelles.

Die Hauptschwierigkeit der experimentellen Anordnungen lag in der Konstruktion eines entsprechenden Ofens. Um der Eindeutigkeit der Ergebnisse sicher zu sein, durfte das Volumen des leuchtenden Dampfes sich nicht außerhalb des Gebietes des homogenen Feldes zwischen den Magnetpolen erstrecken, und außerdem mußten die Temperatur- und Druckverhältnisse leicht regulierbar sein. Die Anwendung gewöhnlicher Öfen war wegen der starken Abkühlung durch die Magnetpole und auch wegen der Nähe des starken Feldes nicht möglich.

---

[1]) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **40**, 544, 1932.
[2]) R. Smoluchowski, Nature **131**, 914, 1933.
[3]) O. Heil, ZS. f. Phys. **74**, 18, 1932.
[4]) E. Hirschlaff, ebenda **75**, 315, 1932.
[5]) Vgl. J. H. Van Vleck, l. c.

Das Quarzgefäß T (Fig. 1 und 2) bestand aus einem würfelförmigen Teil (ungefähr 1 cm³), der zur Anregung der Fluoreszenz bestimmt war, und aus einem 15 cm langen Ansatzröhrchen, welches eine kleine Menge überdestillierten Tellurs (Merck, Darmstadt) enthielt. Der erste Teil war in einen Kupferblock B eingeschlossen, der zwei Quarzfenster W für Erregung und Beobachtung hatte und dessen Konturen gut zu den stumpfkegelförmigen Magnetpolen M paßten. Dieser Block stellte eine Verbindung zwischen zwei Kupferstangen C dar, die beide je in einen elektrischen Ofen F_1 und F_2

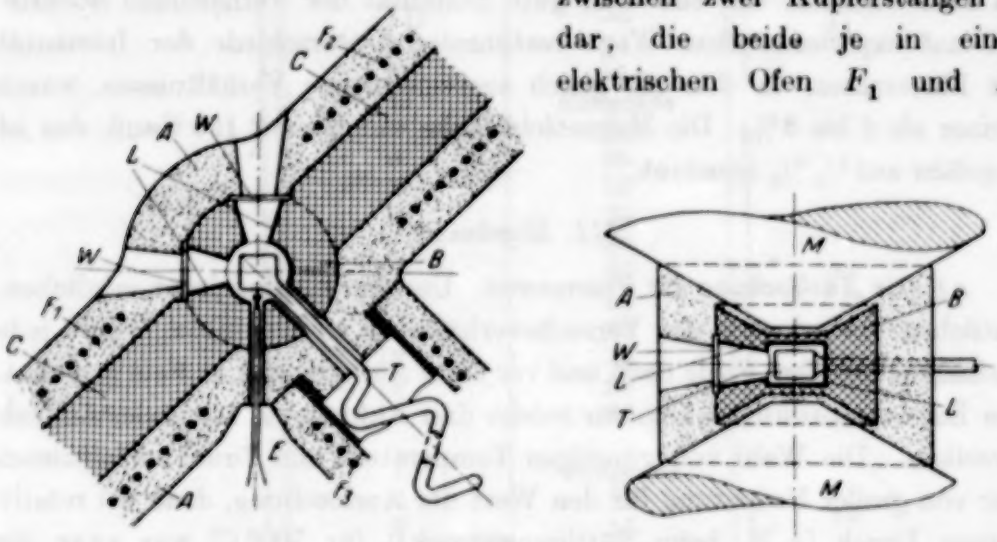


Fig. 1 und Fig. 2. Durchschnitt des Ofens.
T Quarzgefäß, B Kupferblock, C Kupferstangen, W Quarzfenster, L Glimmer, E Thermoelement, F_1, F_2, F_3 elektrische Öfen, M Magnetpole.

hineingeschoben waren. Auf diese Weise konnte in dem kleinen Raum zwischen den Polen eine gleichförmige Temperatur geschaffen, und in den etwas weiter entfernten Öfen genügend starke Ströme benutzt werden. Ein besonderer Ofen umgab das Ansatzrohr, was eine genaue Regulierung des Druckes ermöglichte (F_3). Das Innere des Blockes wurde mit Glimmer L ausgelegt, um das Verderben des Gefäßes durch das von den Blockwänden abspringende CuO zu vermeiden. Eine besondere Anordnung ermöglichte die Zentrierung des Gefäßes auf der Magnetachse.

Der wassergekühlte Elektromagnet, der in dieser Arbeit benutzt wurde, gab mit einem 2 cm breiten Spalt zwischen den Polen und mit Stumpfpolen von 12 mm Durchmesser, Felder bis zu 28000 Gauß. Die mit 25 Amp. belastete Quecksilberlampe wurde in einer Entfernung von 1 m von der Magnetachse aufgestellt, um mögliche Störungen durch das Feld zu vermeiden. Die mit den Hg-Linien 4358 und 4046 Å erregten Resonanzserien wurden mit einem Leissschen Spektrographen, dessen

Dispersion ungefähr 33 Å/mm betrug, aufgenommen und die Intensität der Linien mit einem Mollschen Mikrophotometer bestimmt. Das auf den Gefäßwänden zerstreute Hg-Licht ermöglichte eine gute Kontrolle der Lampe und der Beständigkeit der Durchsichtverhältnisse während der Aufnahmen. Die Intensitäten wurden mit Hilfe der mittels eines Zeissschen Platin-Stufenabschwächers angebrachten Intensitätsmarken für jede Wellenlänge einzeln bestimmt. Die Expositionszeiten waren nicht länger als zwei Stunden, was eine sehr gute Stabilität der Verhältnisse sicherte. Die auf experimentellem Wege bestimmten Unterschiede der Intensität der Fluoreszenz, in den als gleich angenommenen Verhältnissen, waren kleiner als 2 bis 3%. Die Magnetfeldstärke war bis auf 150 Gauß, das ist ungefähr auf $^1/_2$ % konstant.

III. Ergebnisse.

a) Die Auslöschung der Fluoreszenz. Um den Einfluß jeder möglichen, zeitlichen Veränderung der Versuchsverhältnisse zu beseitigen, wurde jede Aufnahme mit dem Felde nach und vor einer Aufnahme ohne Feld gemacht. Die Expositionszeiten waren für solche drei Aufnahmen selbstverständlich dieselben. Die Wahl von günstigen Temperatur- und Druckverhältnissen war von großer Bedeutung für den Wert der Auslöschung, denn bei relativ hohem Druck [z. B. beim Sättigungsdruck[1]) für 700° C] war zwar die Intensität der Fluoreszenz groß, aber die kurze Lebensdauer der Moleküle in dem erregten Zustande verkleinerte bedeutend die Wahrscheinlichkeit der Auslöschung.

Die deutlichsten Ergebnisse wurden bei der Temperatur von 620° C und dem Drucke, der dem Sättigungsdruck[1]) bei 480 bis 520° C gleich war, erhalten. Die Auslöschung war leicht ohne Photometrierung beobachtbar.

b) Die Abhängigkeit der Auslöschung von der Wellenlänge des erregenden Lichtes. Wenn man von den höheren oder unteren Oszillationsniveaus sich dem Schnittpunkt der Potentialkurven nähert, so nimmt die Wahrscheinlichkeit eines Überganges von einer Kurve auf die andere zu. Somit, wenn man die Turner-Van Vlecksche, für den Effekt mit Jod vorgeschlagene Deutung der Auslöschung auch beim Tellur annimmt, zeigt die der maximalen Auslöschung entsprechende Wellenlänge die Lage des Schnittpunktes. Eine solche exakte Bestimmung ist leider beim Tellur noch nicht möglich, da die nötigen Daten nur für zwei Wellenlängen $\lambda\lambda$ 4358 und 4046 Å vorhanden

[1]) Nach J. J. Doolan und J. R. Partington (Trans. Farad. Soc. **20**, 342, 1924) beträgt der Sättigungsdruck des Tellurdampfes für 700° C ungefähr 20 mm und für 480 bis 520° C 0,5 bis 1 mm.

sind. Die mittlere Auslöschung der mit 4358 Å erregten Serie war immer größer als die der Serie 4046, so wurde z. B. in einem Feld von 26000 Gauß die erste Serie um ungefähr 35%, die zweite nur um 15% abgeschwächt (s. Tabelle 1).

Tabelle 1.

Serie	n	%	Mittel
4358	0	18	24
	1[1])	~	
	2	24	
	3	31	
	4	erregende	
	5	33	34
	6	35	
	7	32	
	8	33	
	9	37	
	10	32	
	11	32	
	12	39	
	13	33	
	14	33	
	15	35	
4046	1	erregende	15
	2	15	
	3	15	

Die Benutzung von weißem Licht mit einem Monochromator war wegen der nötigen Kürze der Expositionszeiten und des überhaupt nicht sehr starken Effektes unmöglich. Trotzdem kann man eine grobe Näherung erhalten, weil man die Lage der oberen Niveaus für beide Wellenlängen kennt. Die Hg-Linie 4046 Å hebt das Molekül in ein Oszillationsniveau ($n = 19$), das fast an der Grenze des oberen Zustandes liegt, während die Linie 4358 fast der Hälfte des Abstandes zwischen dem Minimum der oberen Kurve und deren Dissoziationsgrenze entspricht. Man kann also die Vermutung äußern, daß der Schnittpunkt in der Nähe des Niveaus $n = 10$ liegt.

c) Die Abhängigkeit der Auslöschung von der Nummer der Linie in einer Serie. Die Annahme, daß der Einfluß des magnetischen Feldes sich nur in der Verkleinerung der Anzahl der sich in dem angeregten Niveau befindenden Moleküle äußert, fordert gleiche Auslöschung für alle Glieder einer Serie. Turner hat jedoch einen Unterschied zwischen den stokesschen

[1]) In der kurzen Notiz in Nature (l. c.) ist ein Fehler zu berichtigen, es ist nämlich in der Figur das letzte antistokessche Glied irrtümlich als $n = 1$ bezeichnet worden. Es muß $n = 0$ sein.

und den antistokesschen Gliedern im Jod gefunden, indem die ersten weniger abgeschwächt werden als die letzteren. Beim Tellur wurden für die Serie[1]) 4358 Å:

$$\nu = 23930 - 250{,}4\, n + 0{,}53\, n^2 \qquad (1)$$

ebenfalls solche und außerdem neue, unerwartete Unregelmäßigkeiten beobachtet. Von dieser Serie wurden elf stokessche und drei antistokessche Glieder ausgemessen, die übrigen waren für eine genaue Bestimmung der Intensitätsänderung zu schwach. Von den vier antistokesschen Gliedern, die in der 4358-Serie auftreten, konnten nur drei ausgemessen werden, da das vierte Glied zu nahe einer der stokesschen Linien der Serie 4046 gelegen war[2]). Der wahrscheinliche Fehler der prozentmäßigen Abschwächung, der auf der Fig. 3 mit kurzen vertikalen Linien angedeutet ist, war kleiner als 2 bis 3%, das ist 8 bis 10% des Wertes der Auslöschung selbst.

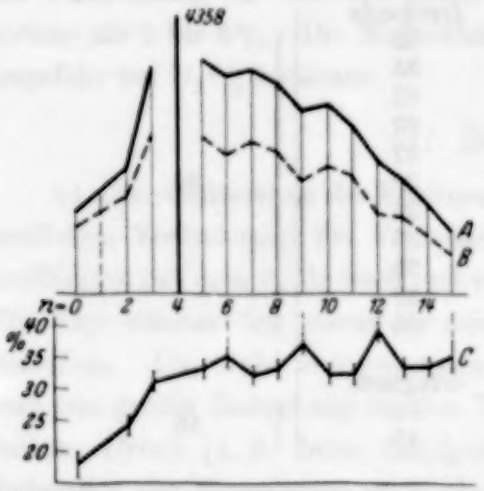


Fig. 3. Intensitätsverteilung in der Serie 4358 Å und ihre prozentmäßige Abschwächung. Kurve *A* ungestörte Serie, Kurve *B* dieselbe Serie im Felde von 26000 Gauß, Kurve *C* prozentmäßige Abschwächung einzelner Glieder.

Das erste Resultat ist der Unterschied zwischen den antistokesschen und den stokesschen Gliedern, die ersteren werden mehr ausgelöscht als die letzten. Dies ist den von Turner für Jod erhaltenen Ergebnissen geradezu entgegengesetzt. Eine andere neue Erscheinung betrifft die stokesschen Glieder der 4358-Serie. Die Intensitätsverteilung in einer ungestörten 4358-Resonanzserie im Tellur weist, in beiden Richtungen, nach den kürzeren und nach den längeren Wellenlängen, eine fast regelmäßige Intensitätsabnahme der einzelnen Glieder auf. Dennoch zeigt jedes dritte stokessches Glied, vom zweiten an gerechnet, eine Intensität, die kleiner ist als der Mittelwert seiner Nachbarlinien. Besonders tritt das deutlich auf für die kleineren n-Werte, d. h. für die Glieder 2, 5, 8, 11, denen die Werte $n = 6, 9, 12, 15, \ldots$ in der Formel (1) entsprechen. Diesen Intensitätsverlauf kann man leicht in der Fig. 3 oder in einer der Repro-

[1]) B. Rosen, ZS. f. Phys. **43**, 69, 1927.

[2]) In der kurzen Notiz in Nature (l. c.) ist ein Fehler zu berichtigen, es ist nämlich in der Figur das letzte antistokessche Glied irrtümlich als $n = 1$ bezeichnet worden. Es muß $n = 0$ sein.

duktionen der besprochenen Serie, z. B. bei O. Heil (l. c.), verfolgen. Die neue Erscheinung betrifft eben diese Linien: sie werden stärker (35 bis 39%) ausgelöscht als die übrigen (32 bis 33%). Diese beiden Ergebnisse scheinen nicht mit der im Anfang des Abschnittes „c" gemachten Annahme im Einklang zu sein.

Eigentlich sollte man sich über die stärkere Auslöschung der schwächeren Linien nicht wundern, doch kann leicht erwiesen werden, daß ein solcher Standpunkt nicht annehmbar ist. Abgesehen von der innerhalb der Fehlergrenzen konstanten Auslöschung der Glieder von stetig abnehmenden Intensitäten ($n = 5, 7, 8, 10$, usw.), kann man für jedes der „unregelmäßigen" Glieder ($n = 6, 9$, usw.) ein solches „regelmäßiges" finden, das wenn ungestört schwächer, und im Magnetfelde stärker als das „unregelmäßige" ist. So z. B. können für die Linien $n = 6$ und $n = 9$ die Linien $n = 8$ und $n = 11$ einen solchen Vergleich darbieten. Der absolute Wert der Wahrscheinlichkeit der Übergänge in der ungestörten Serie spielt also keine wichtige Rolle in der relativen Abschwächung der einzelnen Glieder durch das Magnetfeld.

IV. Der Versuch einer Erklärung.

Es ist interessant, nach der Möglichkeit einer Interpretation der Veränderung der Intensitätsverteilung in der Resonanzserie durch das magnetische Feld zu suchen. Die Theorie der Intensitätsverteilung ist auf Grund der Quantenmechanik von Condon[1]) und vorher mit Hilfe von korrespondenzmäßigen Betrachtungen von Lenz[2]) angegeben worden. Nach der Quantenmechanik läßt sich, wie bekannt, die Wahrscheinlichkeit eines Oszillations- und Elektronenüberganges in zweiatomigen Molekülen durch das Produkt des elektrischen Momentes und der Wellenfunktionen beider betrachteten Zustände ausdrücken:

$$J = \iint M(x, r)\, \Psi_{e' n'}(x, r)\, \Psi_{e'' n''}(x, r)\, \mathrm{d}x\, \mathrm{d}r,$$

wobei man bis auf einen konstanten Faktor nur die von dem Kernabstand abhängigen Funktionen berücksichtigen kann:

$$J = C \int \psi_{e' n'}(r)\, \psi_{e'' n''}(r)\, \mathrm{d}r.$$

Außerhalb des klassischen Oszillationsbereichs hat die Funktion φ hinfällige Werte und wächst bedeutend in den auf der Potentialkurve liegenden

[1]) E. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.
[2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

Umkehrpunkten der Kernoszillation. Im Abschnitt zwischen diesen Umkehrpunkten hat die besprochene Funktion eine endliche und bestimmte Anzahl von Knoten und Bäuchen von nach der Mitte des Abschnittes abnehmenden Amplituden (s. Fig. 4). Der Verlauf dieser Funktion ist das wellenmechanische Bild der Impulsänderung des Kernes.

Da die beiden betrachteten Niveaus solche schwingenden Wellenfunktionen besitzen, so kann es beim Übergang vorkommen, daß die Bäuche und Knoten gerade einmal zusammenfallen und so zu verschiedenen Intensitäten der Übergänge Anlaß geben. Leider ist in den meisten Fällen der Verlauf der Wellenfunktionen unbekannt. In letzter Zeit hat W. G. Brown[1]) in Anlehnung an die für einen vereinfachten Fall ausgeführten Rechnungen von E. Hutchisson[2]), eine gute Übereinstimmung für Na_2 gefunden.

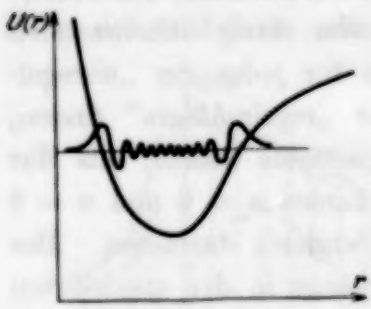


Fig. 4.

Wenn wir uns jetzt die Wellenfunktion des oberen Zustandes parallel zur r-Achse (s. Fig. 4) verschoben denken, so werden selbstverständlich die Übergangswahrscheinlichkeiten einen anderen Wert haben. Bei genügend kleiner Verschiebung kann für gewisse Übergänge eine sehr große Änderung der Wahrscheinlichkeiten stattfinden, während sie für andere sehr klein oder gleich Null sein wird. Eine solche Verschiebung der Schwingungsfunktionen ist für einen gewissen Zustand mit einer Entfernungsänderung der Kerne, d. h. mit einer Molekülquerschnittänderung verbunden. Eine Vergrößerung des Molekülquerschnittes wird zu einer Verschiebung der Wellenfunktion in der Richtung der wachsenden r-Werte Anlaß geben. Unlängst ist eine Stoßquerschnittzunahme der sich im magnetischem Felde befindenden Moleküle von Berg[3]) in seiner Untersuchung der Fluoreszenzausbeute im Joddampf bei verschiedenen Drucken und beim Fremdgaszusatz gefunden. So z. B. ergaben seine Messungen der Fluoreszenzauslöschung durch Stöße bei wachsendem Joddampfdruck für das Verhältnis der Moleküldurchmesser mit und ohne Feld die Werte:

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_0} = \frac{1{,}28}{1}.$$

---

[1]) W. G. Brown, ZS. f. Phys. **82**, 768, 1933.
[2]) E. Hutchisson, Phys. Rev. **36**, 410, 1930.
[3]) Vgl. W. Berg, l. c.

Natürlich braucht man das Zahlenverhältnis eines vergrößerten zu einem normalen Durchmesser eines Moleküls nicht als ganz reell zu betrachten. Die „wirkliche" (im modellmäßigen Sinne) Änderung der Kernentfernung kann, was für unseren Fall von Wichtigkeit ist, gar klein sein, da der Moleküldurchmesser und noch mehr der Stoßquerschnitt ein Hilfsbegriff gaskinetischer Herkunft ist.

Man kann wohl mit Hilfe dieser Deutung die stärkere Auslöschung der schwächeren Glieder in der Serie verstehen, denn dieselbe relative Verschiebung der Wellenfunktionen für zwei sich genau überlagernde Schwingungsbäuche verursacht eine niedrigprozentige Intensitätsänderung, während sie für zwei sich nur teilweise deckende Schwingungsbäuche zu einer ganz hochprozentigen Abschwächung Anlaß geben kann.

Auf eine solche Weise könnte man vielleicht die besprochene Erscheinung quantenmechanisch erklären, obwohl der Mechanismus der Kernabstandvergrößerung noch nicht klar ist. Es ist auch eine Deutung der relativen Intensitätsänderung unter Zuhilfenahme der Lenzschen korrespondenzmäßigen Betrachtungen möglich. Lenz betrachtet[1]) die Resonanzserien als Kombinationsschwingungen, die durch periodische Störungen des Leuchtelektrons durch die Bewegungen der Kerne entstehen. Die Intensitäten der einzelnen Glieder einer Serie werden durch die Formel

$$I_p = A \cdot J_p\left(\frac{\lambda}{\omega_k}\right)$$

ausgedrückt, in der A eine Konstante, J_p eine Besselsche Funktion, ω_k die Frequenz der Kernschwingung und λ den Maximalwert der Elektronenfrequenzstörung bedeuten. Die Frequenzstörung λ wird durch die Veränderung der quasielastischen Bindung des Leuchtelektrons verursacht. In einer Serie nimmt λ/ω_k einen bestimmten Wert an und die Intensitäten werden durch Besselsche Funktionen verschiedener Indizes p ausgedrückt. Wenn wir hier wieder den Einfluß des magnetischen Feldes auf den Kernabstand annehmen, so wird sich die besprochene Erscheinung als eine Änderung der Frequenzstörung λ erklären lassen.

Der Einfluß des magnetischen Feldes auf die Fluoreszenz kann sich also im zweiatomigen Molekül auf zweierlei Weise äußern: erstens als Van Vlecksche Auslöschung und zweitens als relative Intensitätsänderung in der Serie infolge von Querschnittsvergrößerung der angeregten Moleküle.

---

[1]) Vgl. W. Lenz, l. c.

Zusammenfassung.

a) Ein eigenartiger Ofen für die Untersuchung der Dampffluoreszenz in hohen Temperaturen und in hohen magnetischen Feldern wurde konstruiert. b) Die bisher nur beim Jod bekannte auslöschende Wirkung des magnetischen Feldes auf die Fluoreszenz wurde für die sichtbaren, mit den Hg-Linien 4358 und 4046 Å erregten Tellurresonanzserien gefunden. c) Die Auslöschung erweist sich als verschieden für verschiedene Serien und für verschiedene Glieder in einer Serie. Die Unregelmäßigkeiten der Intensitätsverteilung in der ungestörten 4358-Resonanzserie äußern sich in dem Einfluß auf die prozentmäßige Abschwächung. Die Ergebnisse scheinen nicht mit der Annahme im Einklang zu sein, daß der Einfluß des magnetischen Feldes sich nur in der Verkleinerung der Anzahl der sich in dem angeregten Niveau befindenden Moleküle äußerst. d) Es wird eine mögliche, in Anlehnung an die Condonsche und die Lenzsche Intensitätstheorie ausgeführte Erklärung der Ergebnisse mitgeteilt, die die Erscheinungen mit der von Berg beobachteten Vergrößerung des Molekülsdurchmessers im magnetischen Felde in Zusammenhang bringt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. St. Pieńkowski für sein stetiges Interesse und die wertvollen Ratschläge während der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Warschau, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Bemerkungen zur Atomzertrümmerung durch Ultrastrahlung.

Von **J. Barnóthy** in Budapest.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juni 1933.)

Die Diskussion der Hoffmannschen Stöße führt zum Resultat, daß der Stoßquerschnitt für Protonen allein aus der Möllerschen Formel berechnet mit den experimentellen Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen ist. Es wird der Versuch gemacht, an Hand eines hypothetischen Kernmodells, welches einen um $2^1/_2$ Größenordnungen kleineren Radius hat als der quantenmechanisch berechnete Kernradius, die Hoffmannschen Stöße zu erklären. Aus dem angenommenen Kernmodell folgt, daß die häufigsten Stöße aus dem Bleiabsorber von 3 bis 4 α-Teilen bzw. von 12 bis 16 Protonen, die größten Stöße durch den gleichzeitigen Durchgang sämtlicher α-Teile bzw. Protonen eines Kerns des Wandmaterials verursacht werden. Entgegen der bisherigen Auffassung scheint zur Erklärung selbst der größten Stöße keine größere Energie erforderlich zu sein, als solche für die Ultrastrahlung aus andersseitigen Versuchen festgestellt wurde.

Steinke und Schindler[1]) haben während zweijähriger Registrierung 710 Hoffmannsche Stöße beobachtet, die sie als durch Ultrastrahlung hauptsächlich in Blei ausgelöste Atomtrümmer deuteten. Die Verteilung der Stöße nach Größe und Häufigkeit ist aus Fig. 1 ersichtlich. Neuerdings hat Messerschmidt[2]) 1512 Stöße beobachtet; seine Ergebnisse sollen, wenn man den Unterschied in den beiden Ionisationskammern in Betracht zieht, mit denjenigen der vorher zitierten Autoren vollständig übereinstimmen.

Es soll versucht werden, ob und wie weit die Meßergebnisse rechnerisch verfolgt werden können.

Bei Steinke und Schindler entsprach die mittlere Weglänge in der Kammer 240 cm Luftäquivalent. Das Sättigungsdefizit für Ultrastrahlung beträgt 45%[3]), während für die Wandstrahlung radioaktiven Ursprungs (also mit einer spezifischen Ionisation von ungefähr $4 \cdot 10^4$ J/cm) von den Autoren aus der Druckabhängigkeit ein Sättigungsdefizit von 65%[4]) berechnet wird. Die Kammerwand war aus 3 mm Kupfer (bei Messerschmidt aus 7 mm Eisen). Die nahezu kugelförmige Kammer hatte einen wirksamen Querschnitt von 165 cm^2.

---

[1]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 491, 1932; ZS. f. Phys. **75**, 115, 1932.

[2]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.

[3]) H. Schindler, ebenda **72**, 632, 1932.

[4]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932.

Als primäre stoßende Teilchen wollen wir nach unseren heutigen Kenntnissen als am wahrscheinlichsten eine Korpuskularstrahlung voraussetzen[1]). Bei den in Betracht kommenden Energien ist es einerlei, ob die Korpuskeln Elektronen oder Protonen sind. Nach Messungen von Curtiss[2]) haben 70% der Korpuskeln eine größere Energie als $2000\,mc^2$ und nach Rossi[3]) 50% eine größere Energie als $10000\,mc^2$. Die maximale Energie der primären Korpuskeln ist nach Rossi mehr als $28000\,mc^2$. [Wenn man die von Regener[4]) gemessene härteste Komponente auch als Elektronen deutet, $50000\,mc^2$.] Wenn auf 1 cm² 0,01[5]) kosmische Korpuskeln pro Sekunde fallen, so kommen auf die 165 cm² wirksame Kammerfläche pro Stunde 6000 Korpuskeln, wovon 4200 mehr als $2000\,mc^2$ und 3000 mehr als $10000\,mc^2$ Energie besitzen.

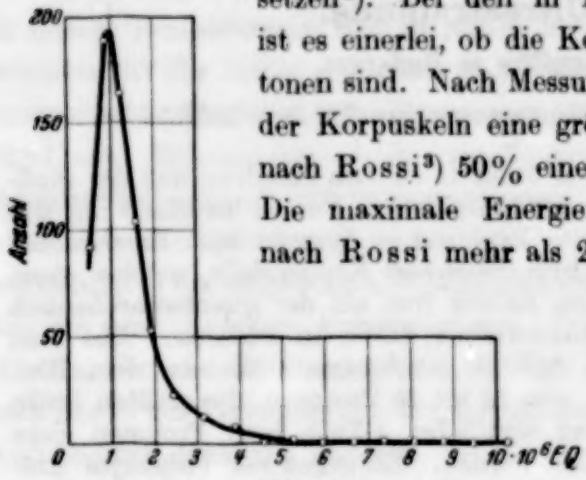


Fig. 1.

Da im folgenden häufig der Zusammenhang zwischen Reichweite und Energie der Protonen benötigt wird, ist dieser Zusammenhang in den Kurven von Fig. 2 und 3 graphisch dargestellt. Sie sind bis zu Geschwindigkeiten von $8 \cdot 10^9$ cm/sec nach der Formel von Bohr[6]), für größere Geschwindigkeiten nach der Formel von Bethe[7]) berechnet.

Die beobachteten Ionisationsstöße können durch folgende Arten von Korpuskeln verursacht werden:

Elektronen. Die in Betracht kommenden Elektronen von nahezu Lichtgeschwindigkeit besitzen eine individuelle spezifische Ionisation von 40 bis 45 J/cm[8]), während die spezifische Gesamtionisation der primären Elektronen nach Kolhörster und Tuwim[9]) 135 J/cm beträgt. Die spezifische Gesamtionisation der Sekundärelektronen wird zwischen diesen

---

[1]) Siehe auch E. G. Steinke u. H. Schindler, l. c.
[2]) L. F. Curtiss, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 815, 1932, Nr. 6.
[3]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933.
[4]) E. Regener, ebenda **74**, 433, 1932.
[5]) W. Bothe u. W. Kolhörster, ebenda **56**, 772, 1929.
[6]) K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **29**, 154, 1928.
[7]) H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1932.
[8]) Handb. d. Phys. XXII [2], S. 56; W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932 und Wilsonkammer-Aufnahmen.
[9]) W. Kolhörsteru. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **73**, 130, 1931; Naturwissensch. **19**, 917, 1931.

beiden Werten liegen. Angenommen, daß die ganze Energie eines primären Teilchens von 50000 mc^2 gleichmäßig auf die 125 Kernelektronen eines Bleiatoms verteilt wird, folgt aus der Tabelle von Bethe[1]) für die spezifische Ionisation eines Elektrons der Wert von 70 J/cm. Für das Zustandekommen der häufigst beobachteten Stöße [10^6 Elementarquanten (E.-Q.)] muß man daher den gleichzeitigen Durchgang von 110 Elektronen (samt Sekundärkorpuskeln) annehmen. Gelangt bei jeder Atomzertrümmerung jeweils der größte Teil der 125 Kernelektronen des Bleiatoms in die Kammer, so würde das eine Erklärung für die charakteristische Größe der häufigsten Stöße und für den Befund sein, warum für kleinere Stöße die Häufigkeit plötzlich sinkt. Dieser Deutung widerspricht jedoch, daß das primäre Teilchen, weil nach Messerschmidts[2]) Messungen die ionisierenden Korpuskeln eine größere Reichweite als 10 cm Blei haben und ein Elektron zu dessen Durchsetzung ungefähr 1000 mc^2 Energie benötigt, eine Energie von ungefähr 120000 mc^2 haben müßte, was wenigstens für die häufigsten Stöße unwahrscheinlich ist. Da außerdem für die größten Stöße sogar 1100 Elektronen nötig wären, kann man annehmen, daß Elektronen, darunter auch positive verstanden, bei sämtlichen Stößen nur eine untergeordnete Rolle spielen.

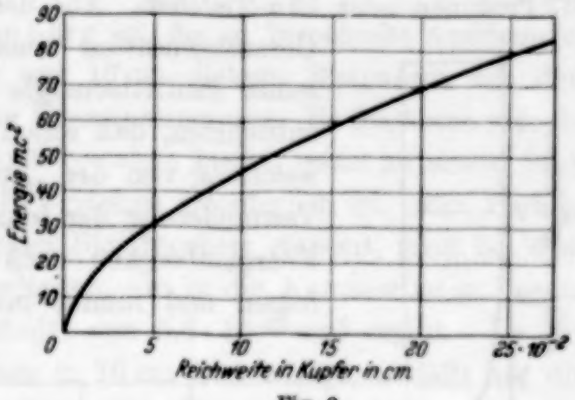


Fig. 2.

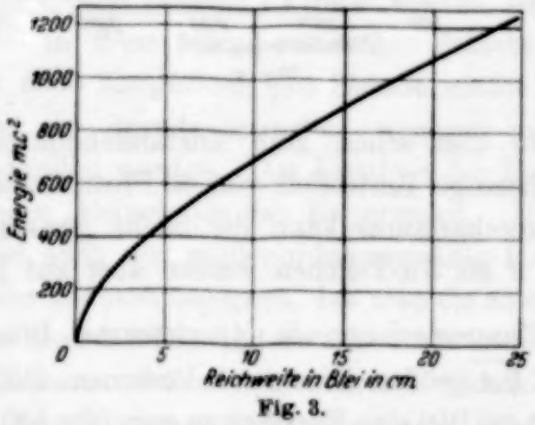


Fig. 3.

Protonen. Die Gesamtionisation eines Teilchens erreicht seinen Maximalwert, wenn es sich in der Kammer gerade totläuft. Für diesen „optimalen" Fall muß das Proton (nach der Bohrschen Formel für $R = 240$ cm Luftäquivalent berechnet) eine Eintrittsenergie von 32,5 mc^2 besitzen, was

[1]) l. c.
[2]) W. Messerschmidt, Naturwissensch. **21**, 285, 1933.

einer Gesamtionisation von $4{,}85 \cdot 10^5$ Ionenpaaren entspricht. [Ein α-Teil $1{,}94 \cdot 10^6$ Ionenpaare. Dieselben Werte liefert — bis auf 2% — die empirische Formel: $v^{7/2} = 5 \cdot 10^{21} R$ [1])]. Das Zustandekommen der häufigsten Stöße benötigt im optimalen Fall (mit 45% Sättigungsdefizit gerechnet) mindestens 4 Protonen oder 1 α-Teilchen, die größten Stöße mindestens 37 Protonen oder 10 α-Teilchen. Aus der Kurve von Fig. 4, auf der die Gesamtionisation eines Protons in Abhängigkeit von seiner Eintrittsenergie aufgetragen ist, kann man aber entnehmen, daß schon eine verhältnismäßig kleine Abweichung von der „optimalen" Eintrittsenergie starke Verminderung der Ionisation zur Folge hat. Sollte die Energieübergabe nach der Möllerschen[2]) Formel erfolgen und nimmt man an, daß die Protonen gleichmäßig verteilt sind und durchschnittlich 5 cm Blei zu durchdringen haben, so fällt auf ein Proton eine Gesamtionisation von 4,5 10^4 Ionenpaaren. Man müßte also schon zum Zustandekommen der häufigsten Stöße das gleichzeitige Eintreffen von 40 Protonen annehmen. Bei einem anderen Stoßmechanismus kann die Sache günstiger liegen; 10 bis 20 Protonen oder 3 bis 5 α-Teilchen werden aber auf jeden Fall nötig sein.

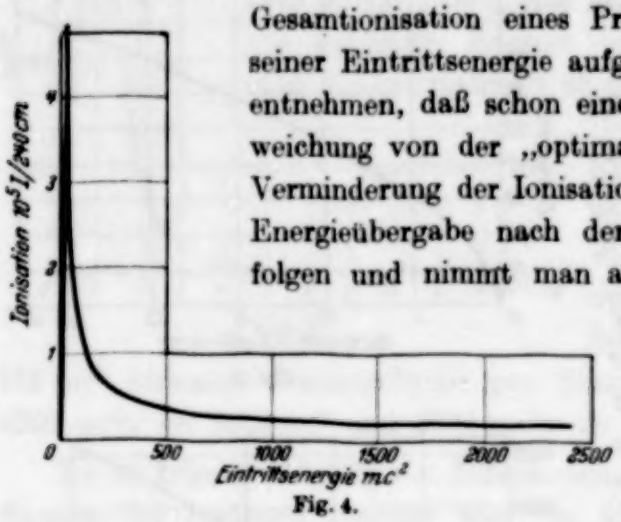


Fig. 4.

Zusammenhängende Atomtrümmer brauchen für dieselbe Reichweite um $Z\sqrt{A}$ größere Energie als Protonen. Ein Bleikern also zur Durchsetzung von 5 cm Blei eine Energie von ungefähr 500000 mc^2, wogegen die Bindungsenergie des Bleikerns, aus dem Massendefekt berechnet[3]), für α-Teilchen nur 240 mc^2 und für Protonen 3200 mc^2 beträgt. Ebenso benötigt ein α-Teilchen 1860 mc^2 Anfangsenergie, während seine Bindungsenergie nur 56 mc^2 beträgt. Nach dieser Berechnungsweise ist es unwahrscheinlich, daß die aus dem Bleiabsorber stammenden Stöße von zusammenhängenden Atomtrümmern verursacht werden. Dasselbe hat auch Messerschmidt (l. c.) aus seinen Messungen über die Druckabhängigkeit gefolgert. Für die größten Stöße aber — sofern sie aus der Kammerwand stammen — bleibt diese Möglichkeit immer noch offen. Auch könnte man einwenden, daß

[1]) Handb. d. Phys. XXII [1]. S. 158.
[2]) Chr. Möller, ZS. f. Phys. **70**, 786, 1931.
[3]) F. G. Houtermans, Ergebn. d. exakt. Naturw. **9**, 185, 1930.

Neutronen, deren Massendefekt einer Bindungsenergie von $2\,mc^2$ entsprechen soll, trotzdem eine kinetische Energie von $16\,mc^2$ [1]) besitzen können.

Der Stoßquerschnitt. Die Energieübertragung zwischen Elektronen und Protonen kann nach Heisenberg[2]) mit der Möllerschen Formel $\Phi = \frac{2\pi e^4}{Mc^2\varepsilon}$ berechnet werden. Nach Heisenberg ist die so berechnete Auslösungswahrscheinlichkeit für Protonen aus 10 cm dickem Bleipanzer mit den Versuchsergebnissen in genügender Übereinstimmung. Es fragt sich jedoch, ob dieser Einklang auch dann noch bestehen bleibt, wenn zu einem Stoß die gleichzeitige Auslösung von 10 Protonen erforderlich ist. Ein Proton, das aus der Mitte des 10 cm dicken Bleiabsorbers stammt, muß bei dem Stoß eine Energie von $465\,mc^2$ erhalten, um in die Kammer zu gelangen, woraus sich ein Wirkungsquerschnitt von $5{,}8 \cdot 10^{-31}$ cm^2 ergibt. Da die Auslösung der nötigen 10 Protonen in 10 cm Blei erfolgt, entfällt auf die Auslösung je eines Protons 1 cm Blei. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine kosmische Korpuskel in der 1 cm dicken Schicht 1 Proton auslöst, beträgt $4 \cdot 10^{-6}$; daß dieselbe Korpuskel in allen zehn 1 cm dicken Schichten je ein Proton auslöst, 10^{-54}. Mit 6000 Korpuskeln pro Stunde müßte man $6 \cdot 10^{-51}$ Hoffmannsche Stöße pro Stunde erwarten, wogegen experimentell $6{,}9 \cdot 10^{-2}$ pro Stunde gefunden wurden. Das Ergebnis der Berechnung ist um 49 Größenordnungen kleiner als das Experiment. Halten wir an der Möllerschen Formel auch nur größenordnungsmäßig fest, so kann man diesem Widerspruch nur dadurch begegnen, daß man die zu einem Stoß nötigen Protonen nicht aus Einzelakten, sondern aus einem Atomkern entstammen läßt. Gegen ein „Zusammenlesen" aus mehreren Atomkernen spricht auch der Umstand, daß man in diesem Falle eine starke Erhöhung der Stoßzahl gegen kleinere Ionenmengen als 10^6 E.-Q. zu erwarten hätte; wogegen, wie Messerschmidt bewiesen hatte, gerade das Gegenteil zutrifft[3]).

Nehmen wir einen kugelförmigen Atomkern mit gleichmäßiger Verteilung von 207 Protonen und 125 Elektronen an, dessen Radius aus den quantenmechanisch berechneten Kernradien der α-strahlenden Substanzen extrapoliert ist[4]), so ergibt er sich für Blei zu $7 \cdot 10^{-13}$ cm und der Quer-

[1]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **20**, 929, 1932.
[2]) W. Heisenberg, Naturwissensch. **20**, 365, 1932.
[3]) Wie es auch die neueren Messungen mit erhöhter Empfindlichkeit sowohl bei W. Messerschmidt wie E. G. Steinke (von den Autoren freundlicherweise brieflich mitgeteilt) bestätigt haben.
[4]) Handb. d. Phys. XXII [1], S. 126.

schnitt zu $154 \cdot 10^{-26}$ cm². Sämtliche Protonen und Elektronen als frei betrachtet erhalten wir mit dem Wirkungsquerschnitt von $5{,}8 \cdot 10^{-31}$ cm² (wie oben) gerechnet, eine Ausbeute von $8 \cdot 10^{-5}$ Protonen (und $9 \cdot 10^{-2}$ Elektronen) pro Kerndurchgang. Das ist um ungefähr fünf Größenordnungen zu wenig.

Es führt auch nicht zum Ziele, wenn man einen anderen Stoßmechanismus annimmt, bei dem die Ausbeute an Protonen bzw. α-Teilchen pro Kerndurchgang genügend groß ausfällt, da sich aus dem Atomquerschnitt von $154 \cdot 10^{-26}$ cm² eine um $4^1/_2$ Größenordnungen zu große Stoßhäufigkeit ergibt. Somit scheint sowohl die genügende Ausbeute pro Kerndurchgang als auch die Stoßhäufigkeit einen um ungefähr $2^1/_2$ Größenordnungen kleineren Atomradius zu erfordern. Einen solchen Wert für den Kernradius erhalten wir, wenn wir den Kern als eine gleichmäßige Ladungskugel betrachten und seinen Radius aus dem Äquivalenzsatz berechnen[1]).

Aus der Formel e^2/mc^2 ergibt sich für Blei ein Kernradius von $5 \cdot 10^{-15}$ cm und ein Querschnitt von $78 \cdot 10^{-30}$ cm². Trotzdem dieser Radius 140mal kleiner als der sich aus der quantenmechanischen Berechnung in Übereinstimmung mit den künstlichen Atomzertrümmerungsversuchen ergebende Kernradius ist, muß hier nicht unbedingt ein Widerspruch vorliegen. Denn der von Gamow[2]) vorausgesetzte Potentialwall mit 6 bis $9 \cdot 10^{-13}$ cm Radius um den Kern kann bei den Korpuskelenergien der künstlichen Atomzertrümmerungsversuche wohl eine entscheidende Rolle spielen, ohne sich bei den Ultrastrahlenenergien auch nur bemerkbar zu machen. Leider kann man infolge vollständiger Unkenntnis über die Kräfte- und Wechselwirkungen innerhalb eines solchen Atomkernes keine konkreten Schlüsse über die Energieübergabe ziehen. Wir wollen aber trotzdem eine ganz rohe Schätzung versuchen, wobei so wenig Annahmen als möglich gemacht werden.

Nehmen wir an, daß der Kern aus α-Teilchen in dichtester Kugelpackung zusammengesetzt ist. Diese Annahme folgt teilweise zwingend, denn freie Elektronen bzw. freie Neutronen können wegen ihrer Ausdehnung von $2 \cdot 10^{-13}$ cm kaum in einem so kleinen Raum, wie dieser Kern, Platz finden, wogegen α-Teilchen und Protonen, gleichfalls nach dem Äquivalenzsatz berechnet, einen um eine Größenordnung kleineren Radius als der Kern,

---

[1]) Nach den neueren Messungen scheint die Übereinstimmung nur für Blei zu bestehen und ist wohl bloßer Zufall.

[2]) G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

also auch keine große Bewegungsfreiheit haben. Außerdem soll angenommen werden, daß diese α-Teilchen gegen einen zentralen Stoß sich wie undurchdringliche Körper verhalten, für größere Entfernungen aber die Möllersche Formel in Geltung bleibt.

An Hand dieses Bildes kann man folgendes erwarten: Trifft ein primäres Teilchen einen Bleikern, dann werden durchschnittlich und häufigst 3 bis 4 α-Teilchen direkt getroffen, die die ganze Energie des stoßenden Teilchens (im Mittel $10000\,mc^2$) übernehmen. Auf ein durchschnittliches α-Teilchen entfallen 2500 bis $3000\,mc^2$. Stammt es aus der Mitte des Bleikernes, dann gibt es infolge Bremsung an den restlichen Atomkern ungefähr $1000\,mc^2$ ab. Es bleiben 1500 bis $2000\,mc^2$, die noch zur Durchdringung von 4 bis 6 cm Blei ausreichen. Nach dem Verlassen des Atomkernes ist es für die weitere Berechnung gleichgültig, ob sie als α-Teilchen bestehen bleiben oder auf Protonen und Elektronen zerfallen. Erreichen die 3 bis 4 α-Teilchen bzw. 12 bis 16 Protonen die Kammer, so reicht ihre Ionisation zur Erzeugung der häufigsten Stoßgröße aus.

Aus dem angenommenen Kernmodell folgt, daß Kerndurchgänge, die weniger als 3 α-Teilchen ergeben, seltener sind, was im Einklang mit dem experimentellen Befund ist, daß die Stoßhäufigkeit nach kleineren Stoßgrößen abnimmt. Andererseits folgt, daß mehr als 5 α-Teilchen im Bleikern niemals direkt getroffen werden können. Da aber 5 α-Teilchen selbst im optimalen Fall nur eine beobachtbare Ionisation von $5{,}3 \cdot 10^6$ E.-Q. verursachen können, muß dieser Wert die obere Grenze für Stöße aus Blei sein; tatsächlich zeigt die Kurve der Stoßhäufigkeit (s. Fig. 1) bei diesem Wert eine charakteristische Umbiegung. Der zurückbleibende Bleikernrest erhält von den herausgeschleuderten α-Teilchen höchstens eine Energie von $5000\,mc^2$, was nicht einmal für das Durchsetzen der Kammerwand ausreicht. Ich bin also der Ansicht, daß die Stöße über $5{,}3 \cdot 10^6$ aus der Kammerwand stammen. Für die größten Stöße bei Steinke und Schindler wurden minimal 10 α-Teilchen benötigt, und sind so mit den 14 α-Teilchen des Kupferkerns gut erklärbar.

Wenn die hier skizzierte Auffassung des Stoßmechanismus zutreffen sollte, so wäre zu erwarten, daß die häufigste Stoßgröße von dem Material des äußeren Absorbers, die maximale Stoßgröße von dem Material der Kammerwand abhängt. In erster Näherung gilt: die häufigste und durchschnittliche Stoßgröße ändert sich proportional der dritten Wurzel des Atomgewichtes des äußeren Absorbers; die

maximale Stoßgröße linear mit dem Atomgewicht des Kammerwandmaterials[1]).

Hoffmannsche Stöße aus Luft müßten eine beobachtbare Ionisation von $2{,}5 \cdot 10^5$ E.-Q. ergeben, deren Beobachtung mit der Steinkeschen und Schindlerschen Anordnung schwierig ist. Die maximale Stoßgröße wäre 10^6 E.-Q., also gleich der häufigsten Stoßgröße aus Blei; auch könnte, wie Messerschmidt bemerkt, wegen der größeren Entfernung der Zertrümmerungsprozesse von der Ionisationskammer eine Zerstreuung der Teilchen die Beobachtung unmöglich machen.

Berechnen wir auf Grund des angenommenen Stoßmechanismus die zu erwartende Stoßzahl. Der Stoßquerschnitt — gleich dem Atomquerschnitt — ist konstant; während die Zahl der in Betracht kommenden stoßenden Teilchen für entferntere Absorberschichten (entsprechend der benötigten größeren Energie) kleiner wird. Nehmen wir für die ersten 10 cm Blei 10000 mc^2 Primärenergie, also 3000 stoßende Teilchen pro Stunde und Kammer an, so ergeben sich nach der Berechnung $7{,}7 \cdot 10^{-2}$ Stöße pro Stunde aus allseitigem Blei, und $3{,}1 \cdot 10^{-2}$ pro Stunde aus dem oberen Absorber[2]), während experimentell $6{,}9 \cdot 10^{-2}$ und $2{,}9 \cdot 10^{-2}$ pro Stunde gefunden wurden. Erhöht man die Absorberdicke auf 20 cm, so braucht man für die weiteren 10 cm Bleischicht ungefähr 15000 mc^2 Primärenergie; aus dieser Schicht sind also um 10 bis 20% weniger Stöße zu erwarten als aus den ersten 10 cm; Messerschmidt (l. c.) hat auch tatsächlich bei Erhöhung der Absorberdicke von 10 auf 20 cm eine Erhöhung der Stoßzahl um 80% gefunden. Mit der maximalen Primärenergie von 50000 mc^2 gerechnet erhalten wir für die ionisierenden Teilchen eine maximale Reichweite von ungefähr 80 bis 90 cm in Blei. Man könnte vielleicht bei sukzessiver Erhöhung der Absorberdicke aus der Änderung der Stoßzahlen über die Verteilung der Primärenergien Aufschluß erhalten.

Als Endresultat der Betrachtungen erhalten wir: Die aus Absorptions- und magnetischen Ablenkungsversuchen erhaltenen Werte der Primärenergien sind — im Gegensatz zu der bisherigen Auffassung — auch zur Erklärung der größten Hoffmannschen Stöße ausreichend. Der Atom-

---

[1]) Bei äußerem Absorber mit kleinem Atomgewicht und dünnen Kammerwänden können die Kernrestteile erheblich größere Reichweiten haben als die Dicke der Kammerwand, was entsprechend in Betracht zu ziehen ist.

[2]) Der obere Absorber bedeckt von der Kammer aus gesehen einen Raumwinkel von 30° um die Vertikale; in diesen Bereich fallen nach W. Kolhörster (Naturwissensch. **20**, 895, 1932) 40% der Gesamtstrahlung.

radius scheint für Ultrastrahlen um $2^1/_2$ Größenordnungen kleiner zu sein, als der bei künstlichen Atomzertrümmerungsversuchen und quantenmechanischen Berechnungen gefundene[1]).

Frl. Dr. Magdalene Forró danke ich für die wertvolle Diskussion.

Budapest, Institut f. Experimentalphysik d. Univrsität, 16. Juni 1933.

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Herrn Steinke bin ich zu großem Dank verpflichtet, daß er so freundlich war, seine neuesten Ergebnisse im Anschluß zu meinen Bemerkungen erscheinen zu lassen und sie mir noch vor der Drucklegung mitzuteilen (siehe nachstehende Arbeit des Herrn E. G. Steinke und Naturwissensch. **21**, 560, 1933). Ich hätte noch folgendes zu bemerken: 1. Zu dem größten beobachteten Stoß ($130 \cdot 10^6$ E.-Q.) sind bei 1000 cm Luftäquivalent mittlerer Weglänge und 60% Sättigung im optimalen Fall 190 Protonen erforderlich. Die 207 Protonen eines Bleikerns sind also auch bei nicht vollausgenützter Reichweite ausreichend. 2. Die Berechnung der Kernquerschnitte nach dem Äquivalenzsatz ist für leichtere Elemente unhaltbar; wogegen sich das Kernmodell (α-Teile in dichtester Kugelpackung) für die Berechnung des Verhältnisses der Stoßquerschnitte gut bewährt. Berechnet ergibt sich für das Verhältnis der Stoßzahlen bei Pb : Fe : Al 1,00 : 1,10 : 0,54, während 1,00 : 1,07 : 0,80 gemessen wurde. Die größere Abweichung für Al ist durch die kleine Äquivalenzschichtdicke des Aluminiumabsorbers (2,9 cm Pb) erklärbar, weil hier Stöße mit kleineren Primärenergien auch aus entfernteren Absorberschichten zur Wirkung gelangen können. 3. Die beobachteten Werte der Stoßgrößen stimmen mit meinen Voraussetzungen nicht überein. — Zu einer ausführlichen Besprechung reicht aber das vorhandene Material noch nicht aus.

Bemerkungen zu vorstehender Arbeit des Herrn J. Barnóthy.

Von **E. G. Steinke** in Königsberg (Pr.).

(Eingegangen am 3. August 1933.)

Herr Barnóthy war so liebenswürdig, mir seine obige Arbeit im Manuskript zuzusenden und mich um einige Bemerkungen dazu zu bitten. Ich benutze dankend die Gelegenheit, um auf einige neue Meßergebnisse von meinen Mitarbeitern (A. Gastell, H. Nie) und mir hinzuweisen, die die Barnóthyschen Überlegungen teilweise stützen, teilweise sich aber auch nicht mit ihnen vereinen lassen.

1. Die mit wesentlich größeren Kammern durchgeführten Beobachtungen ergeben entsprechend der Oberfläche größere Stoßhäufigkeit und entsprechend der Kammerhöhe größere Ionenmengen pro Stoß.

2. Die Häufigkeitsverteilung der verschiedenen Stoßgrößen zeigt auch bei unseren jetzigen Kammern ein ausgesprochenes Maximum und einen langsamen Abfall nach größeren, einen steilen nach kleineren Stoßgrößen hin. Der letztere ist durch Fehlen von Stößen geringerer Größe bedingt. Doch hat die Lage und Gestalt der Kammer bzw. des Zertrümmerungsmaterials wegen Veränderung der zur Verfügung stehenden Wegstrecke noch einen Einfluß auf Stoßhäufigkeit und Stoßgrößenverteilung (etwa analog dem „vertikalen Zählrohreffekt"; nur kann man hier gleichzeitig die Änderung der Stoßgrößen messen).

3. Da alle Stöße noch mit Zunahme des Füllgasdruckes wachsen (etwa entsprechend der Ionisationszunahme von Radiumionisation), sind auch bei den größten Stößen die Korpuskeln in der Kammer noch nicht voll ausgenutzt gewesen. Man muß deshalb auch bei ihnen mit einer größeren als der „optimalen" Reichweite rechnen. Zur Deutung der größten von uns gefundenen Stöße wäre das plötzliche Durchgehen von mehreren hundert Protonen auf einmal erforderlich. Es müßten deshalb mehrere Bleikerne gleichzeitig zerfallen (eventuell durch Kerntrümmer des zuerst zertrümmerten bedingt) oder noch höher geladene Atomtrümmer (Atomreste) wirksam sein. Zur Erklärung der häufigsten Stoßgrößen würde dagegen das gleichzeitige Durchgehen von etwa 40 Protonen genügen.

Wegen der großen Seltenheit der größeren Stöße haben wir zur Zeit noch zu wenig Material, um die Frage zu entscheiden, ob diese nur aus der Kammerwand stammen oder auch aus größeren Tiefen.

4. Bei Zertrümmerung verschiedener Materialien haben wir gerade im Gegensatz zu der Erwartung bei leichteren Elementen größere mittlere Stoßgrößen erhalten als bei schwereren.

5. Die Stoßhäufigkeit bei verschiedenen Materialien geht nicht eindeutig mit der Atomkerndichte oder der Protonendichte des Materials, auch nicht proportional der in dem Material absorbierten gesamten Ultrastrahlung.

6. Die Berechnung der Ausbeuten wird dadurch unsicher und erschwert, daß wir noch nicht wissen, ob alle Ultrastrahlungsbestandteile gleichmäßig an den Zertrümmerungsprozessen beteiligt sind. Der inzwischen von uns gefundene hohe Barometereffekt für Zertrümmerungsstöße deutet auf eine bevorzugte Teilnahme der weichen Bestandteile hin. Auch haben wir durch Benutzung von weicheren Sekundärstrahlen der Ultrastrahlung die Stoßzahl erhöhen können. Energiebetrachtungen nötigen dann zu der Annahme, daß der Stoßprozeß selber exotherm verläuft.

Königsberg (Pr.), I. Physikalisches Institut.

(Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 26.)

Die magnetische Ablenkung von Sauerstoffmolekülen.

Von **Robert Schnurmann** in Hamburg.

Mit 22 Abbildungen. (Eingegangen am 30. Juni 1933.)

Die magnetische Ablenkung von Molekülen (O_2) wurde zum ersten Male untersucht. Die Versuchsergebnisse stimmen mit der Annahme überein, daß das Sauerstoffmolekül ein magnetisches Moment von zwei Bohrschen Magnetonen hat und daß eine Kopplung zwischen dem Spinimpuls der Elektronen und dem Drehimpuls des Moleküls besteht.

Der Sauerstoff ist eines der wenigen paramagnetischen Gase. Von den 16 Elektronen des Moleküls tragen zwei zum magnetischen Moment bei. Die Summe ihrer Spinimpulsmomente ist $S = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$. Ein Bahnmoment ist nicht vorhanden. Der Grundzustand ist also ein $^3\Sigma$-Zustand. Das macht die Mullikensche Bandenanalyse[1]) wahrscheinlich. Außerdem geht das aus den Suszeptibilitätsmessungen hervor.

Das magnetische Moment des Sauerstoffmoleküls beträgt zwei Bohrsche Magnetonen. Das ist der Wert für die Komponente des Moments in der Feldrichtung. Da die Komponente des Bahnimpulses der Elektronen parallel zur Figurenachse den Wert $L = 0$ hat und der Spinimpuls $S = 1$ ist (in Einheiten $h/2\pi$), ist der Gesamtimpuls $J = L + S = 1$. Damit ergibt sich für den Betrag des magnetischen Moments

$$\mu = \sqrt{J(J+1)} \cdot 2\mu_0 = \sqrt{2} \cdot 2\mu_0 \qquad (1)$$

(μ_0 = Bohrsches Magneton). Die klassische Langevin-Debyesche Formel zur Berechnung der Suszeptibilität kann auch in der neuen Quantentheorie angewandt werden, wenn für das magnetische Moment nicht die Komponente in der Feldrichtung eingesetzt wird, sondern der Betrag, der in (1) angegeben ist. Dann wird die Suszeptibilität pro Mol

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{8}{3} \cdot \frac{L\mu_0^2}{kT} = \frac{0{,}993}{T}\text{ [2])} \qquad (2)$$

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.

[2]) J. H. van Vleck, The theory of electric and magnetic susceptibilities. Oxford 1932. S. 266.

(L = Loschmidtsche Zahl, k = Boltzmannsche Konstante). Bei 20° C wird

$$\chi_{\text{mol}} = 3{,}39 \cdot 10^{-3}. \tag{3}$$

Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit diesem Wert innerhalb von 3% überein. In Tabelle 1 sind die von verschiedenen Beobachtern bei verschiedenen Feldstärken gemessenen molaren Suszeptibilitäten zusammengestellt. Eine Feldstärkeabhängigkeit dieser Werte ist nicht vorhanden.

Tabelle 1.

$10^3\,\chi$	Druck Atm.	Feldstärke Gauß	Beobachter
3,45	—	12 600—27 400	Bauer u. Piccard [1])
3,35	5 und 18	100— 1 350	P. Curie [2])
3,31	100	10 000—18 000	K. Onnes u. Oosterhuis [3])
3,33	1	22 000	T. Soné [4])
3,48	—	—	Wills u. Hector [5])
3,34	< 1	5 740—11 600	Lehrer [6])
3,42	—	—	Woltjer, Coppoolse u. Wiersma [7])
3,45	1	15 000	Weiss, Piccard u. Bauer [8])

Wir erwarteten, daß ein Stern-Gerlach-Experiment eine Aufspaltung in drei Strahlen ergeben würde, falls mit Molekülen einheitlicher Geschwindigkeit gearbeitet würde. Mit der Maxwellverteilung sollte der Sauerstoffmolekularstrahl im inhomogenen Magnetfeld ein Aufspaltungsbild mit drei Maxima ergeben. Das mittlere sollte an derselben Stelle liegen wie das Maximum des Strahles ohne Feld. An dieser Stelle sollte die Intensität des Strahles mit Magnetfeld ein Drittel derjenigen des Strahls ohne Magnetfeld betragen. Außerdem sollten die Ablenkungen der Maxima in der üblichen Weise berechenbar sein.

Die Versuchsergebnisse stimmen mit diesen Erwartungen keineswegs überein. Die Verhältnisse liegen beim Sauerstoff wesentlich verwickelter. Zwischen dem resultierenden Spinimpuls und dem Drehimpuls des Moleküls besteht eine Kopplung. Der Drehimpuls überwiegt beim Sauerstoff den

[1]) E. Bauer u. A. Piccard, Journ. de phys. et le Radium **1**, 97, 1920.
[2]) P. Curie, Ann. chim. phys. **5**, 289, 1895.
[3]) H. Kamerlingh Onnes u. E. Oosterhuis, Comm. Leiden Nr. 134d, 1913.
[4]) T. Soné, Phil. Mag. **39**, 305, 1920.
[5]) A. P. Wills u. L. G. Hector, Phys. Rev. **23**, 209, 1924.
[6]) E. Lehrer, Ann. d. Phys. **81**, 229, 1926.
[7]) H. R. Woltjer, C. W. Coppoolse u. E. C. Wiersma, Comm. Leiden Nr. 201, 1929.
[8]) P. Weiss, A. Piccard u. E. Bauer, C. R. **177**, 484, 1918.

Spinimpuls beträchtlich. Der Spinimpuls beträgt nur $S = 2 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{h}{2\pi}$, während der Drehimpuls den Betrag $l \cdot \frac{h}{2\pi}$ hat. Bei Zimmertemperatur ist die wahrscheinlichste Rotationsquantenzahl $l = 9$. Die Resultierende beider Impulse ist der Gesamtimpuls J (Fig. 1a). Dieser zeigt seines großen Wertes wegen bei sehr schwachen Magnetfeldern näherungsweise klassische Verteilung (Fig. 1b). Zu einer vollständigen Entkopplung zwischen Spin und Rotation würden außerordentlich starke Felder nötig sein. Bei Feldern von etwa 25000 Gauß ist schon eine weitgehende Entkopplung vorhanden. Bei schwächeren Feldern ist man im Zwischengebiet des Paschen-Back-Effektes und hat sehr unübersichtliche Verhältnisse.

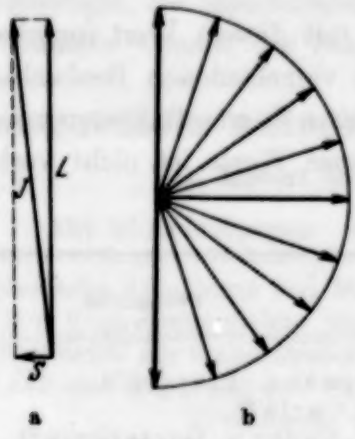


Fig. 1.

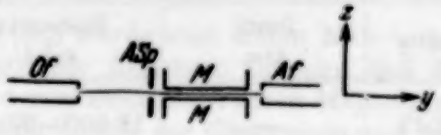


Fig. 2.

Versuchsanordnung. Der Versuch wurde in der üblichen Weise gemacht. Der aus dem Ofenspalt *Of* (Fig. 2) austretende Strahl ging durch Abbildespalt *ASp* und inhomogenes Magnetfeld *M* in den Auffänger *Af*. Die ganze Anordnung war in einem Messingrohr von 60 mm lichter Weite und 5 mm Wandstärke untergebracht. Das Innere des Rohres war in drei Räume unterteilt (Fig. 3). Der „Ofenraum" enthielt die Gaszuführung. Der Mittelraum diente zur Herabsetzung des Streudruckes. In dem Strahlraum befanden sich die Magnetpolschuhe und der Auffänger für den Strahl. Jeder dieser drei Räume war mit einer besonderen Quecksilberdiffusionspumpe verbunden. Bei den Abmessungen der Leitungen zu den Pumpen wurde darauf geachtet, daß die Sauggeschwindigkeiten noch ausreichend waren. Die größte Anforderung wurde an die „Ofenraumpumpe" gestellt. Der Apparat wurde deshalb mit einem 50 cm langen Messingrohr mit 60 mm innerem Durchmesser als Zwischenstück auf eine Stahlpumpe von etwa 15 Liter/sec Sauggeschwindigkeit für Luft gesetzt. In das Messingrohr war zum Wegfangen des Quecksilberdampfes zentrisch ein Neusilberrohr mit 15 mm Durchmesser als Gefäß für flüssige Luft eingelötet. Unter diesen Bedingungen betrug die Sauggeschwindigkeit

der Ofenraumpumpe für Wasserstoff 38,2 Liter/sec und für Sauerstoff 13,1 Liter/sec.

Jeder der drei Räume des Apparates hatte eine Verbindung zum Mac Leod.

Die Justierung des Apparats war sehr vereinfacht. Die Spalte wurden nicht auf einer optischen Bank angebracht. Als Bezugssystem diente vielmehr das kreiszylindrisch ausgedrehte Innere der Apparathülle. In diese Hülle waren zwei Eisenklötze an den Stellen eingelötet, an die die Magnet-

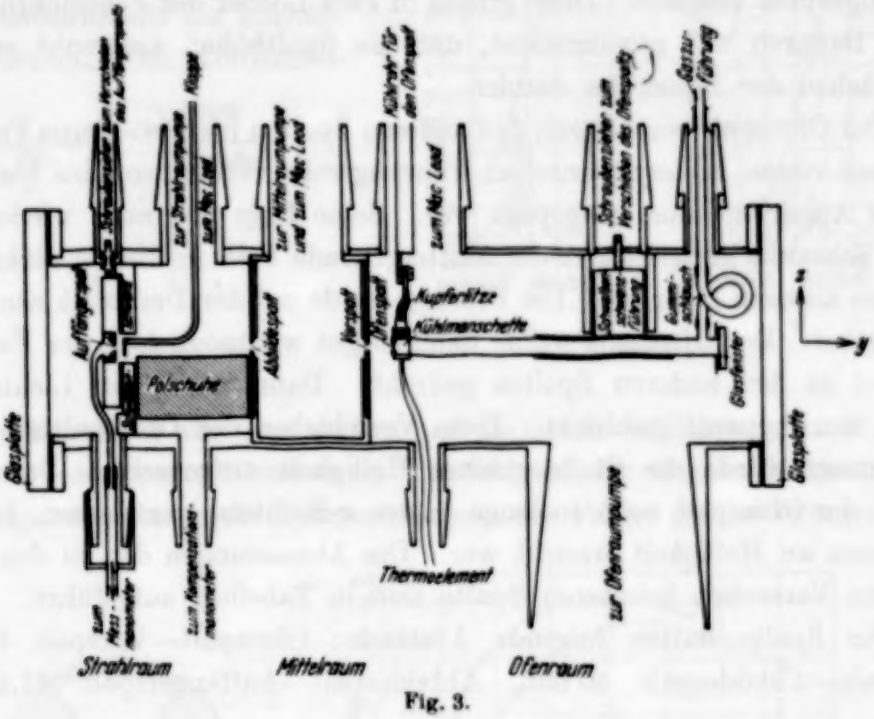


Fig. 3.

polschuhe kamen. Die Polschuhe waren in einen in das Apparatgehäuse eingepaßten Messingring eingelötet. Eine Schraube, deren Muttergewinde halb in die äußere Hülle, halb in das innere Rohr eingeschnitten ist, sorgt dafür, daß die gegenseitige Lage beider Rohre und damit die Lage der Polschuhe im Apparat genau festliegt. Der Luftspalt zwischen den Polschuhen betrug 2 mm. Mit der Lage der Polschuhe war die der Spalte, mit Ausnahme des Ofenspalts, fest gegeben. In das Führungsrohr der Polschuhe war eine Schwalbenschwanzführung so eingepaßt, daß der Auffänger mit ihr quer durch den Strahl geschoben werden konnte. An einer Kreisteilung konnten Verschiebungen des Auffängers von $^1/_{60}$ mm abgelesen werden.

Vorspalt und Abbildespalt waren starr miteinander verbunden. In die beiden Endflächen eines in das Apparatinnere eingepaßten Rohres war genau parallel und jeweils in der Mitte der Fläche eine Schwalben-

schwanzführung eingefräst. Beide Endflächen hatten eine zentrische Durchbohrung mit 2 mm Durchmesser. Die Spaltbacken wurden unter dem Mikroskop auf die gewünschte Spaltbreite eingestellt. Die beiden Spalte lagen zentrisch. Durch eine besondere Verschraubung wurde dafür Sorge getragen, daß die Spaltbacken nachträglich nicht mehr verrutschen konnten.

Die Lage von Vor- und Abbildespalt gegenüber den Polschuhen war fest gegeben. Die den Abbildespalt tragende Endfläche war mit zwei Messingzapfen versehen. Diese griffen in zwei Löcher der Polschuhführung ein. Dadurch war gewährleistet, daß die Spalthöhen senkrecht zu den Endflächen der Polschuhe standen.

Der Ofenspalt wurde nach den anderen Spalten justiert. Seine Fassung war mit einem kreiszylindrischen Führungsrohr verbunden, das ebenfalls in das Apparatgehäuse eingepaßt war. Seine Lage war auch wieder mit einer Schraube festgelegt, deren Muttergewinde halb in diesem Rohr und halb im äußeren Rohr saß. Die Fassung wurde auf der Drehbank zentrisch vorjustiert. Der Ofenspalt wurde dann so gut wie möglich in der Fassung parallel zu den anderen Spalten gedreht. Dann wurde ein Lichtstrahl durch den Apparat geschickt. Beim Verschieben des Ofenspaltes in der z-Richtung wurde die Stelle größter Helligkeit aufgesucht. Daraufhin wurde der Ofenspalt noch so lange in der x-Richtung verschoben, bis das Optimum an Helligkeit erreicht war. Die Abmessungen der zu den endgültigen Versuchen benutzten Spalte sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Die Spalte hatten folgende Abstände: Ofenspalt—Vorspalt 8 mm, Vorspalt—Abbildespalt 40 mm, Abbildespalt—Auffängerspalt 41,4 mm.

Tabelle 2.

	Länge mm	Breite mm	Kanallänge mm
Ofenspalt	1,5	$2{,}1 \cdot 10^{-2}$	0,2
Vorspalt	2,0	vorn 0,19 hinten 0,20	1,6
Abbildespalt . . .	2,0	$4{,}0 \cdot 10^{-2}$	—
Auffängerspalt . .	2,0	vorn $4{,}25 \cdot 10^{-2}$ hinten $1{,}15 \cdot 10^{-1}$	0,5

Magnetfeld. Anfänglich wurde die Rabische Anordnung[1]) in ihrer ursprünglichen Form benutzt, bei der die Moleküle schräg ins Interferrikum hineinlaufen. Später wurde die Abänderung getroffen, daß der Strahl parallel zur Polschuhkante lief.

[1]) J. J. Rabi, ZS. f. Phys. **54**, 190, 1929.

Die Anordnung, bei der der Strahl parallel zur Polschuhkante läuft, ist vorteilhaft, wenn bei konstanter Inhomogenität des Magnetfeldes verschiedene Feldstärken benutzt werden sollen. Die Kraftlinien verlaufen bis in die Nähe der Ränder des Interferrikums parallel und mit konstanter Dichte (Fig. 4). Beim Herausgehen aus dem Luftspalt kommt man wenig unterhalb der Polschuhkante ins inhomogene Gebiet. Die Kraftlinien-

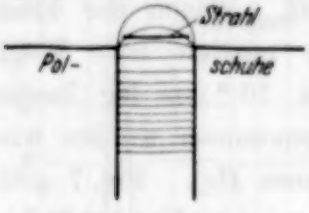
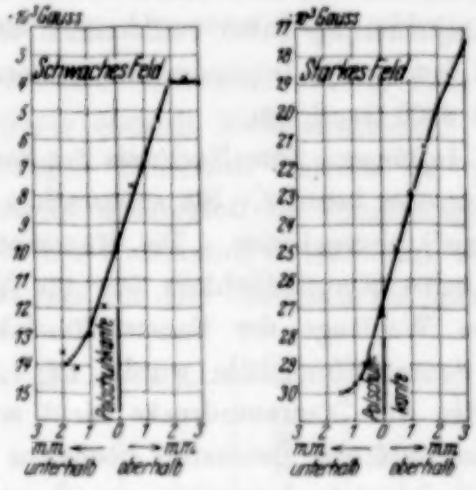


Fig. 4.



a b

Fig. 5.

dichte nimmt hier ab. Der Verlauf und die Größe der Inhomogenität dieses Feldes wurden ermittelt, indem ein Wismutdraht, der an einem Kathetometer befestigt war, durch die Symmetrieebene des Feldes geführt wurde. Aus

Fig. 6.

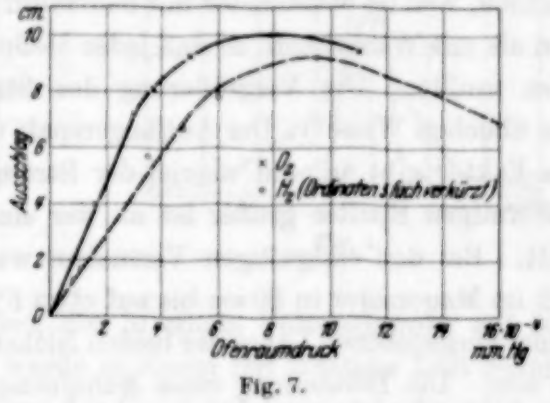


Fig. 7.

dieser punktweisen Messung der Feldstärke wurde die Inhomogenität gewonnen (Fig. 5a und 5b).

Zur Erzeugung der Felder um 10000 Gauß wurde der kleine Hartmann und Braun-Elektromagnet verwendet. Für die Felder zwischen 20000 und 30000 Gauß wurde der große Hartmann und Braun-Magnet benutzt. Für die starken Felder waren die Polschuhe im Apparat gegen die Endflächen unter 55° abgeschrägt (Fig. 6).

Der experimentelle Vorgang zur Veränderung der Feldstärke bei konstanter Inhomogenität war sehr einfach. Auf die Polschuhe wurden nur aufgeschliffene Eisenplatten aufgeschraubt bzw. abgenommen. Dadurch wird der Abstand des Strahles von der Polschuhkante geändert, während die Strahljustierung dabei vollkommen erhalten bleibt. Bei dem schwachen Feld betrug die Inhomogenität nahezu 3000 Gauß/mm, bei dem starken Feld 3400 Gauß/mm.

Auffänger. Zum Nachweis der Sauerstoffmoleküle wurden Hitzdrahtmanometer benutzt. Sie entsprachen im Prinzip den von Knauer und Stern[1]) angegebenen. Die Manometer haben für Sauerstoff nur etwa die halbe Empfindlichkeit wie für Wasserstoff. Wegen der kleineren freien Weglänge der Sauerstoffmoleküle (die mittlere freie Weglänge der Sauerstoffmoleküle wurde zu 1,5 cm bei 10^{-3} mm Hg bestimmt) durften die Ofenraumdrucke nicht so groß genommen werden wie bei Wasserstoff (bei Sauerstoff höchstens $4 \cdot 10^{-4}$ mm Hg). Fig. 7 gibt die Abhängigkeit der Intensität vom Ofenraumdruck wieder. Um das Maximum des Strahles dennoch auf 1% genau messen zu können, mußte der Strömungswiderstand des Auffängerspalts möglichst groß gemacht werden. Dabei ist man beim Sauerstoff an ziemlich enge Grenzen gebunden. Die Dauer, bis der Druckausgleich im Manometer bis auf wenige Prozente zustande gekommen war, sollte nicht größer als 30 sec werden. Das war wesentlich, weil im Manometer mit Sauerstoff sehr viel mehr Störungen auftraten als mit Wasserstoff, so daß jeder Meßpunkt mehrere Male wiederholt werden mußte. Die Vergrößerung des Strömungswiderstandes geschah in der üblichen Weise[2]): Der Auffängerspalt wurde kanalförmig ausgeführt. Der $\varkappa$-Faktor gibt an, um wieviel der Strömungswiderstand eines solchen kanalförmigen Spaltes größer ist als der eines Loches vom selben Querschnitt. Bei den endgültigen Versuchen war $\varkappa = 2{,}63$. Damit sich der Druck im Manometer in 30 sec bis auf etwa 5% einstellt, muß das Volumen bei einer vorgegebenen Länge der beiden Nickelbänder von je 10 cm möglichst klein sein. Die Herstellung eines Manometers gelang, das ohne Zuleitung zum Auffängerspalt 10,6 cm³ Inhalt hatte. Die Zuleitung machte weitere 5,9 cm³ aus. Der Gesamtinhalt betrug also 16,5 cm³.

Beide Manometer, das Meßmanometer und das zur Unschädlichmachung von Druckschwankungen im Apparat mit dem Strahlraum in Verbindung stehende Kompensationsmanometer, wurden in der üblichen Weise in eine Wheatstonesche Brücke geschaltet. Gemessen wurde mit einem Zernicke-

[1]) F. Knauer u. O. Stern, ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929.
[2]) F. Knauer u. O. Stern, l. c. S. 771.

Galvanometer Type B. Bei etwa 3,5 m Skalenabstand wurde die Empfindlichkeit des Meßmanometers für 10^{-6} mm Hg Wasserstoff zu 40 cm bestimmt.

Zwischen den Polschuhen und dem Auffängerspalt befand sich eine elektromagnetisch betätigbare Klappe zum Absperren des Strahles.

Die Herstellung des Gases. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch aus Kalilauge gewonnen. Der Elektrolyseur enthielt Nickelelektroden. Der erzeugte Sauerstoff enthält ein paar Prozent Wasserstoff als Verunreinigung. Um den Wasserstoff zu entfernen, wurde das Gas vor dem Eintritt in die Vorrats-

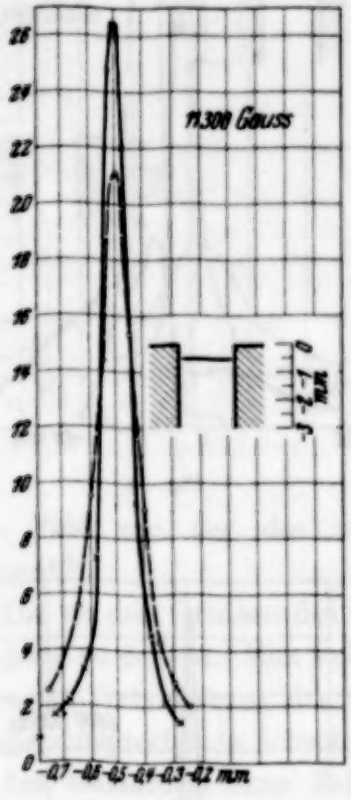


Fig. 8.

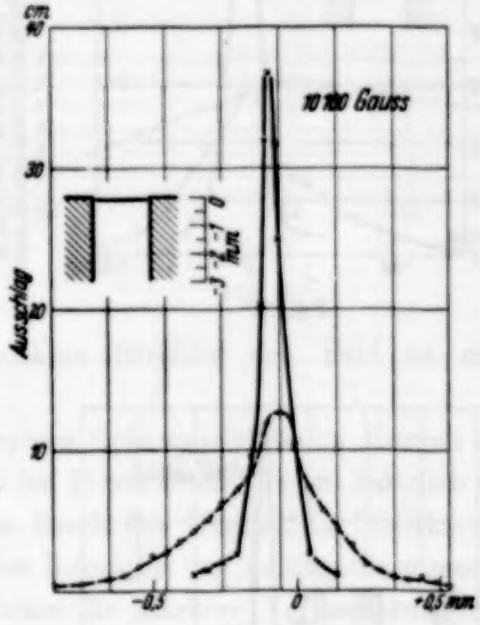


Fig. 9.

kugel über Platinasbest geleitet, der in einem Felsenglasrohr auf 300° C gehalten wurde. Das Wasser wurde in einem mit flüssiger Luft gekühlten U-Rohr ausgefroren. Die Analyse des Gases mit Natriumhydrosulfit ergab, daß der Sauerstoff mindestens 99,5%ig war.

Versuchsergebnisse. 1. Versuche mit kleinen Feldstärken bei 200° abs. Im Bereich schwacher Felder (Größenordnung 10000 Gauß) wurde einmal bei konstanter Inhomogenität und bei konstanter Temperatur die Feldstärke verändert. Andererseits wurden Versuche angestellt, bei denen Inhomogenität und Feldstärke konstant gehalten wurden, während der Strahl verschiedene Temperaturen hatte (100, 200 und 300° abs.).

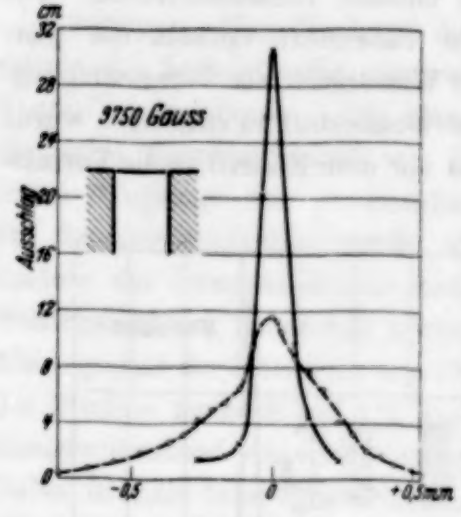


Fig. 10.

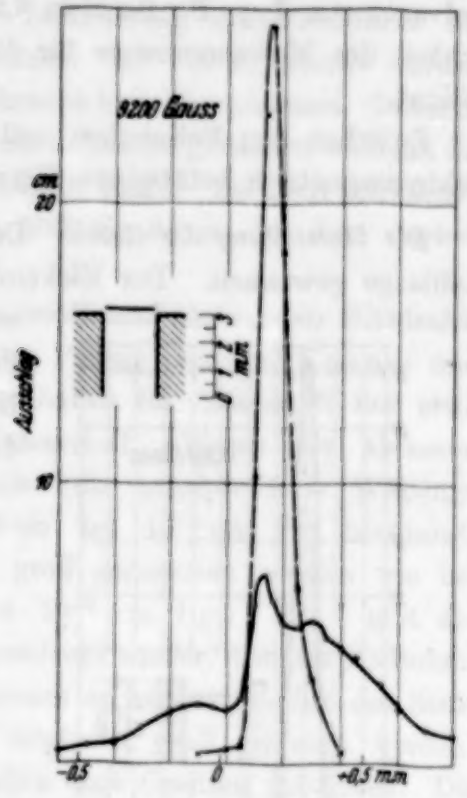


Fig. 11.

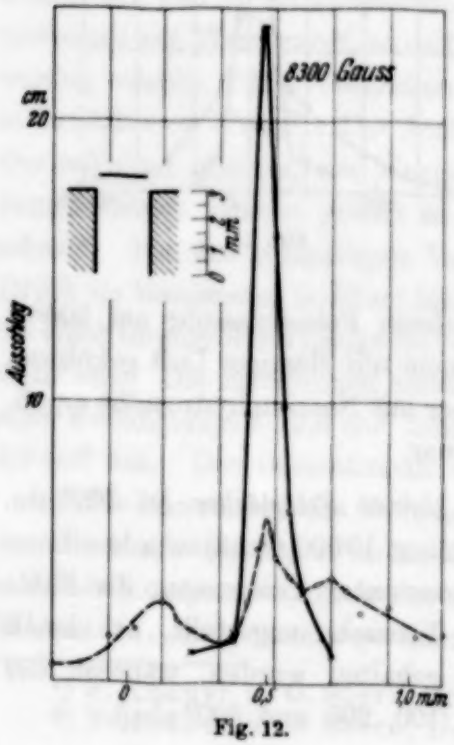


Fig. 12.

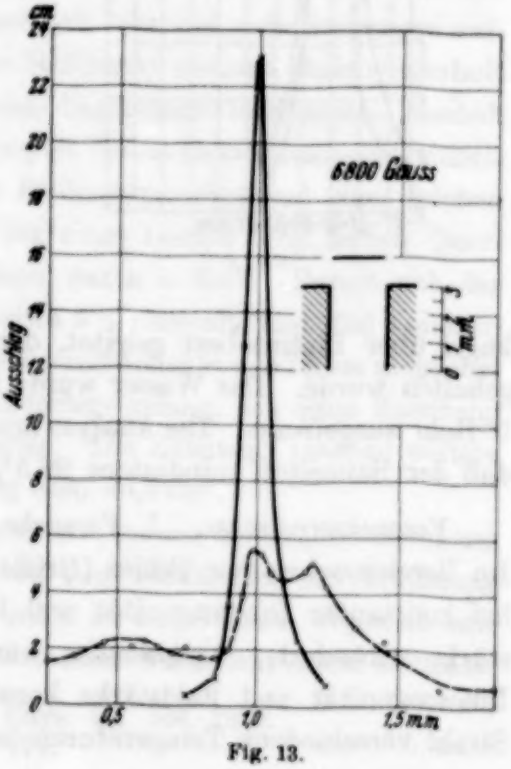


Fig. 13.

Die Fig. 8 bis 14 zeigen die Ergebnisse von Versuchen mit verschiedenen Feldstärken. Die angegebenen Feldstärken sind die Werte der mittleren Feldstärken am Ort des Maximums des unabgelenkten Strahles. Bei jeder Figur ist angegeben, an welcher Stelle unterhalb oder oberhalb der Polschuhkante der Strahl lief. Mit Kreuzen sind die Meßpunkte der Strahlen ohne Magnetfeld, mit Punkten die der Strahlen mit Magnetfeld angegeben.

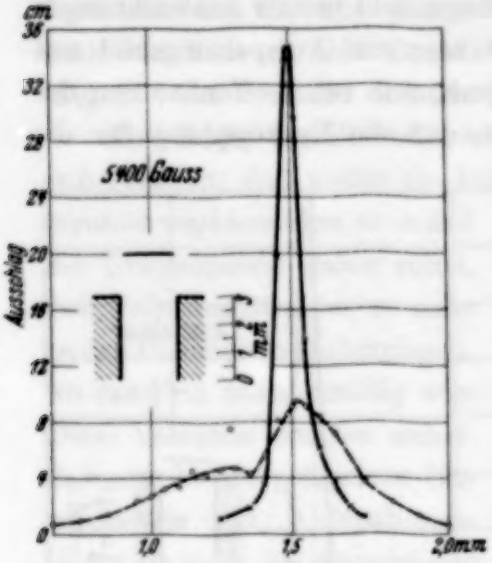


Fig. 14.

Die Aufspaltungsbilder sind stark unsymmetrisch. Das Verhältnis der Intensitäten der Maxima des Strahles

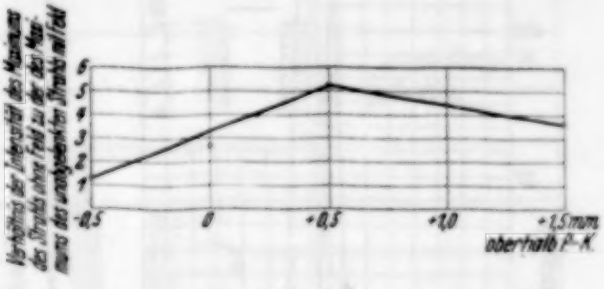


Fig. 15.

ohne Feld und der des unabgelenkten Strahles mit Feld ist nicht konstant[1]).

Die an den Grenzen des *inhomogenen* Gebiets erhaltenen Kurven sind schwierig zu deuten. Man sieht, daß bei 11300 Gauß (Fig. 8) lediglich eine schwache Verbreiterung des Strahles durch das Magnetfeld bewirkt wird und die entsprechende Schwächung der Intensität des Maximums gegenüber der des Maximums ohne Feld. Woher die stärkere Verbreiterung links kommt, ist nicht einfach zu verstehen. Einerseits ist die Inhomogenität auf dieser Seite schwächer, so daß eine geringere Verbreiterung als auf der

[1]) Eine Abhängigkeit des Verhältnisses der Maxima von dem Typus des Aufspaltungsbildes ergibt die Tabelle 3.

Tabelle 3.

Feldstärke (Gauß)	5400	6800	8300	9200	9750	10 100	11 300
Verhältnis der Maxima . .	3,61	4,4	5,23	3,97	2,64	2,91	1,28

Bei der graphischen Darstellung der Tabelle (Fig. 15) kann man merkwürdigerweise durch die sieben Punkte zwei Gerade legen (als Abszisse ist die Höhe des Strahls oberhalb der Polschuhkante gewählt), die sich in dem Punkt 0,5 mm oberhalb der Polschuhkante schneiden. Bei dieser Darstellung fällt nur der Punkt in der Höhe der Polschuhkante heraus. Die Deutung dieses möglicherweise nur zufälligen Befundes dürfte sehr verwickelt sein.

anderen Seite zu erwarten wäre. Andererseits ist das Feld stärker, so daß auch die Entkopplung stärker ist. Ob das Zusammenwirken dieser beiden Einflüsse die stärkere Verbreiterung bewirkt, ist schwer zu übersehen. Bei 10100 Gauß (Fig. 9) ist die Verbreiterung wesentlich stärker, ebenso bei 9750 Gauß (Fig. 10), wo das Bild mit Magnetfeld bereits Ausbuchtungen hat. Bei 9200 Gauß (Fig. 11) bekommt man ein Aufspaltungsbild mit zwei seitlichen Maxima. Die starke Unsymmetrie rührt offenbar von der Variation der Feldstärke her, die bedingt, daß die Entkopplung für die

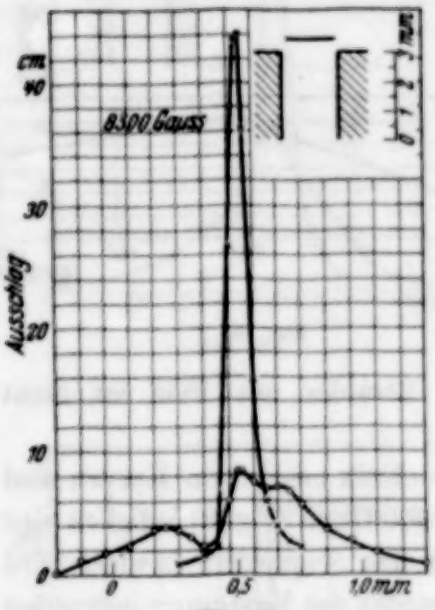


Fig. 16.

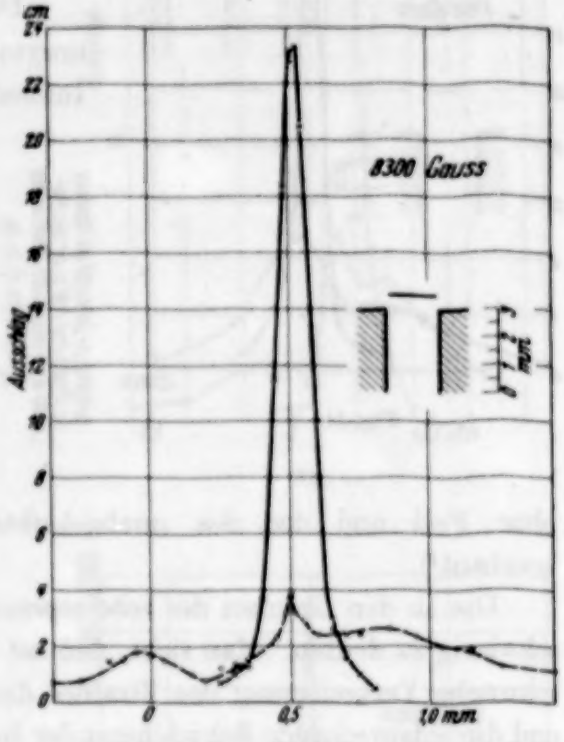


Fig. 17.

beiden abgelenkten Strahlen verschieden stark ist. Bei 8300 Gauß (Fig. 12) ist die Auflösung in eine Kurve mit drei Maxima noch besser entwickelt. Bei 6800 Gauß (Fig. 13) rückt das rechte seitliche Maximum wieder näher zu dem unabgelenkten Strahl hin, weil hier sowohl Inhomogenität als auch Feldstärke kleiner sind als auf der linken Seite. Bei 5400 Gauß (Fig. 14) ist das rechte Maximum verschwunden, das linke ist ebenfalls näher an den unabgelenkten Strahl herangerückt. Bei dieser Justierung ist man bereits an die andere, auf der Seite kleiner Feldstärke liegende Grenze des Gebiets konstanter Inhomogenität gelangt.

Das Wesentliche, das man diesen Aufspaltungsbildern ansehen kann, ist, daß eine Abhängigkeit des Typus des Aufspaltungsbildes von der Stärke des magnetischen Feldes besteht.

2. Versuche mit konstanter Feldstärke und veränderlicher Temperatur. Mit 8300 Gauß wurde ein Versuch ohne Strahlkühlung, d. h. bei etwa 300° abs. durchgeführt (Fig. 16). Dabei rücken in der zu erwartenden Weise die drei Maxima näher zusammen, gegenüber der mit der gleichen Feldstärke bei 200° abs. gemessenen Kurve in Fig. 12. Umgekehrt wurde noch ein Versuch mit Strahlkühlung auf etwa 100° abs. unternommen (Fig. 17), bei dem die drei Maxima weiter auseinanderrücken.

Eine Reihe von Kontrollversuchen wurde ausgeführt. Mit ihnen wurde sichergestellt, daß weder die Polschuhe einen Teil des ins Feld gezogenen Strahles wegblendeten, noch daß die Unsymmetrie daher rührt, daß Teile des Strahles zu nahe an den Polschuhen vorbeigingen, wo das Feld unregelmäßig war. Diese Versuche stellten sicher, daß sowohl die gefundene Unsymmetrie der Aufspaltungsbilder als auch die Abweichung der Intensitäten der Maxima des Strahles ohne Feld und des unabgelenkten Strahles mit Feld vom Verhältnis 3 : 1 keinen apparativen Grund haben.

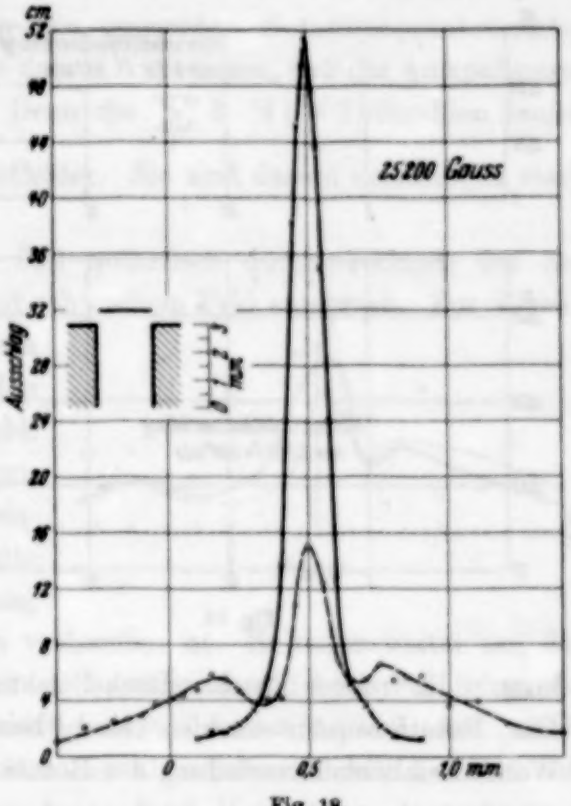


Fig. 18.

3. Versuche mit starkem Feld. Die Feldstärkeabhängigkeit der Versuche mit schwachem Feld ließ vermuten, daß das Aufspaltungsbild mit möglichst starkem Feld sich vereinfachen würde. Die Feldstärkeabhängigkeit der Aufspaltungsbilder deutet auf einen Kopplungseffekt hin. Ein Versuch mit starkem Magnetfeld (25000 Gauß) gab in der Tat ein wesentlich anderes Aufspaltungsbild. Die Unsymmetrie ist hier fast ganz verschwunden. Der unabgelenkte Mittelstrahl wird wesentlich stärker als die beiden abgelenkten und hat nahezu ein Drittel der Intensität des Strahles ohne Magnetfeld (Fig. 18). Das gefundene Maximum des Mittelstrahles beträgt 15,2 cm, das des Strahles ohne Feld 51,1 cm. Der Versuch wurde ohne Strahlkühlung gemacht, weil die früheren Versuche mit schwachem Feld gezeigt hatten, daß die Strahlkühlung nur in der zu erwartenden Weise das Aufspaltungsbild auseinanderzieht (größere

Ablenkung bei kleinerer Geschwindigkeit der Moleküle) und ohne Einfluß auf die Unsymmetrie ist.

Diskussion. Auf unsere Bitte hat Herr Prof. Fermi in Rom Herrn Dr. R. Einaudi[1]) veranlaßt, die magnetische Ablenkung der Sauerstoffmoleküle unter der Annahme einer Kopplung zwischen Spinimpuls und Rotationsimpuls des Moleküls zu rechnen.

Wie oben erwähnt, hätte man ohne diese Kopplung im Gebiet konstanter Inhomogenität nur die ursprünglich gesuchte symmetrische Aufspaltung in drei Strahlen erwarten können. Durch die Kopplung werden die Verhältnisse jedoch verwickelter. Die Molekülrotation liefert selbst keinen merklichen Beitrag zum magnetischen Moment. Dieser Beitrag ist nur von der Größenordnung Kernmoment.

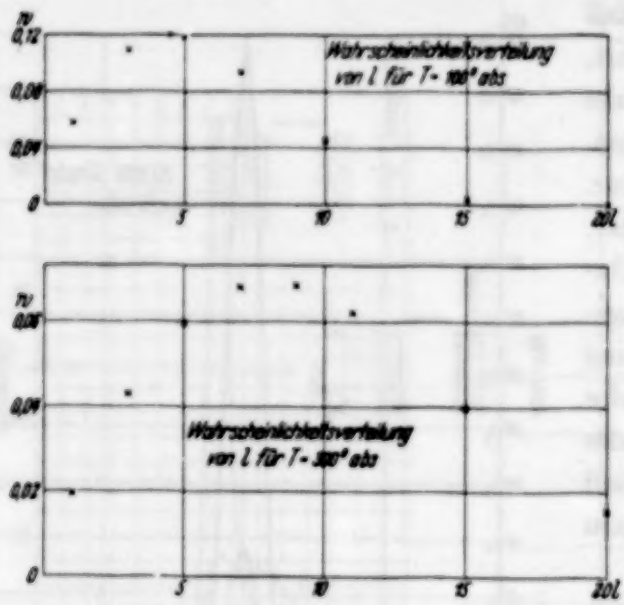


Fig. 19.

Die beiden Grenzfälle vollkommener Kopplung der Impulsmomente von Spin und Rotation und vollkommener Entkopplung, d. h. reinen Paschen-Back-Effektes, lassen sich leicht übersehen. Die Rotationsquantenzahlen sind beim Sauerstoff beträchtlich. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Rotationsquantenzahlen l ergibt sich aus

$$W = \frac{(2l+1)\cdot e^{-\frac{hcBl(l+1)}{kT}}}{\sum_{l=1}^{\infty}{}' (2l+1)\cdot e^{-\frac{hcB}{kT}l(l+1)}} \qquad \left(B = \frac{h}{8\pi^2 c I}\right). \tag{4}$$

Die wahrscheinlichste Rotationsquantenzahl bei 100^0 abs. ist 5, bei 300^0 abs. 9 (Fig. 19).

Die Resultierende aus Spin- und Drehimpuls, der Gesamtimpuls J, zeigt in schwachen Feldern eine nahezu klassische Verteilung (Fig. 1 b).

[1]) R. Einaudi, Rend. Linc. **16**, 133, 1932.

Das bedeutet, daß man beim Arbeiten mit Molekülen einheitlicher Geschwindigkeit ein Band konstanter Höhe von Strahlen bekommt und mit der Maxwellverteilung einen verbreiterten Strahl. Der andere Grenzfall der vollkommenen Entkopplung wird in sehr starken Feldern erreicht. Hier herrscht reiner Paschen-Back-Effekt. Man erhält die drei Strahlen, die von den beiden Magnetonen herrühren. Im Zwischengebiet zwischen schwachem Feld und reinem Paschen-Back-Effekt sind die Verhältnisse viel verwickelter. Hier treten $\sum_l' 3 \cdot (2l+1)$-Strahlen[1]) auf, bei Zimmertemperatur bis $l = 15$ gerechnet also mindestens 136 Strahlen (beim Sauerstoffmolekül kommen nur die ungeraden Rotationsquantenzahlen in Betracht). Herr Einaudi hat darauf hingewiesen, daß das Aufspaltungsbild *unsymmetrisch* sein *muß*. Denn die $\sum_l' 3 \cdot (2l+1)$-Strahlen laufen durch verschieden starke Magnetfelder. Sie sind darum verschieden stark entkoppelt.

Herr Einaudi hat einen Fall numerisch durchgerechnet, der den experimentellen Bedingungen mit schwachem Feld entsprach. Zur Vereinfachung betrachtet er die jeweils zu einer Gruppe gehörenden $(2l+1)$-Strahlen als einen Strahl. Man kann sich leicht überzeugen, daß bei einem Feld von größenordnungsweise 10000 Gauß bereits eine Andeutung der Verteilung der Momente auf drei Gruppen vorhanden ist. Er nahm weiter an, daß jeder dieser drei Strahlen durch ein bestimmtes mittleres Feld ging, der ins Feld gezogene durch ein mittleres Feld von 10^4 Gauß, der „unabgelenkte" durch $7 \cdot 10^3$ Gauß und der abgestoßene durch $5 \cdot 10^3$ Gauß. Mit diesen vereinfachenden Annahmen fand Herr Einaudi rechnerisch die ausgezogene Kurve (Fig. 20), die den experimentellen Bedingungen entsprach, unter denen ich die gestrichelte Kurve ausgemessen hatte. Die Übereinstimmung der beiden Kurven ist recht befriedigend. Die Lagen der Maxima und der Charakter der Unsymmetrie stimmen in beiden Kurven überein.

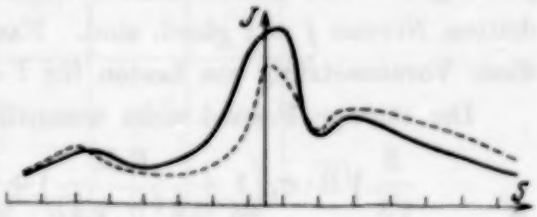


Fig. 20.

Herr Prof. Gordon[2]) hat die Rechnung noch einmal auf eine andere Weise ausgeführt. Er hat unter Berücksichtigung der Kopplung zwischen

[1]) $\sum_l'$ bedeutet in (4), hier und im folgenden, daß nur über die ungeraden l zu summieren ist.

[2]) Die Rechnung ist nicht veröffentlicht.

Spinimpuls und Drehimpuls die Momente in erster und zweiter Näherung und streng berechnet. In erster Näherung findet Herr Gordon für die Momente

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\mu_1}{\mu_B} &= 2 - \frac{F^2}{4\,l^2\,(l+1)^2}\,\{l\,(l+1) - (m_l+1)\,m_l\} \\
&\qquad \cdot \{l\,(l+1) + (m_l+1)\,(3\,m_l+2)\}, \\
\frac{\mu_2}{\mu_B} &= 0 + \frac{2\,F^2\,m_l^2}{l^2\,(l+1)^2}, \\
\frac{\mu_3}{\mu_B} &= -2 + \frac{F^2}{4\,l^2\,(l+1)^2}\,\{l\,(l+1) - (m_l-1)\,m_l\} \\
&\qquad \cdot \{l\,(l+1) + (m_l-1)\,(3\,m_l-2)\}.
\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

(m_l = Komponente von l in der Feldrichtung).

Dabei ist $F = \dfrac{\varepsilon^{l+1} - \varepsilon^l}{2\,\mu_B\,H}$, wobei ε^j das Energieniveau mit der Quantenzahl j ist. Ferner ist $2\,\mu_B = 0{,}939 \cdot 10^{-4}$. Tabelle 4 enthält die von Mulliken[1]) angegebenen experimentellen Werte für $\varepsilon^{l+1} - \varepsilon^l$. Bei der Gordonschen Rechnung ist angenommen, daß die beiden Niveaus $j = l \pm 1$ dicht nebeneinander liegen und daß ihre Abstände von dem dritten Niveau $j = l$ gleich sind. Nach den Angaben bei Kramers[2]) ist diese Voraussetzung am besten für $l = 5$ erfüllt.

Die strenge Formel sieht wesentlich unangenehmer aus.

$$\frac{\mu}{\mu_B} = 2\,\frac{\frac{2}{\sqrt{3}}\sqrt{R}\cdot\sigma_i\left(1 + \frac{F\,M}{2\,l\,(l+1)}\right) + \frac{F}{3}\left(1 + \frac{F\,M}{2\,l\,(l+1)} - \frac{3\,M^2}{l\,(l+1)}\right)}{R\,(2\,\sigma_i^2 - \frac{1}{3})}, \quad (6)$$

wobei ist

$$M = m_l + m_s,$$

$$R = 1 + \frac{F\,M}{l\,(l+1)} + \frac{F^2}{3},$$

$$\sigma_1 = \cos\left(30^0 - \frac{\Psi}{3}\right),$$

$$\sigma_2 = -\sin\frac{\Psi}{3},$$

$$\sigma_3 = -\cos\left(30^0 + \frac{\Psi}{3}\right),$$

$$\sin\Psi = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\frac{F}{R^{3/2}}\left(R - \frac{3\,M^2}{l\,(l+1)} - \frac{F^2}{9}\right) \quad \text{mit } 0 \leqq \Psi \leqq \frac{\pi}{2}$$

Diese Beziehung gilt mit Ausnahme der Fälle $M = \begin{cases} \pm\,(l+1) \\ \pm\,l \\ 0 \end{cases}$.

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 885, 1928.
[2]) H. A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 426, 1929.

Tabelle 4.

l	$\varepsilon^{l+1} - \varepsilon^{l}$	l	$\varepsilon^{l+1} - \varepsilon^{l}$	l	$\varepsilon^{l+1} - \varepsilon^{l}$
1	1,88	11	2,09	21	2,13
3	1,94	13	2,15	23	2,19
5	2,01	15	2,31	25	2,19
7	2,01	17	2,29	27	2,21
9	2,07	19	2,13		

Mit der ersten Näherung habe ich das Aufspaltungsbild, das mit dem starken Feld erhalten wurde, nachgerechnet. Dabei wurde angenommen,

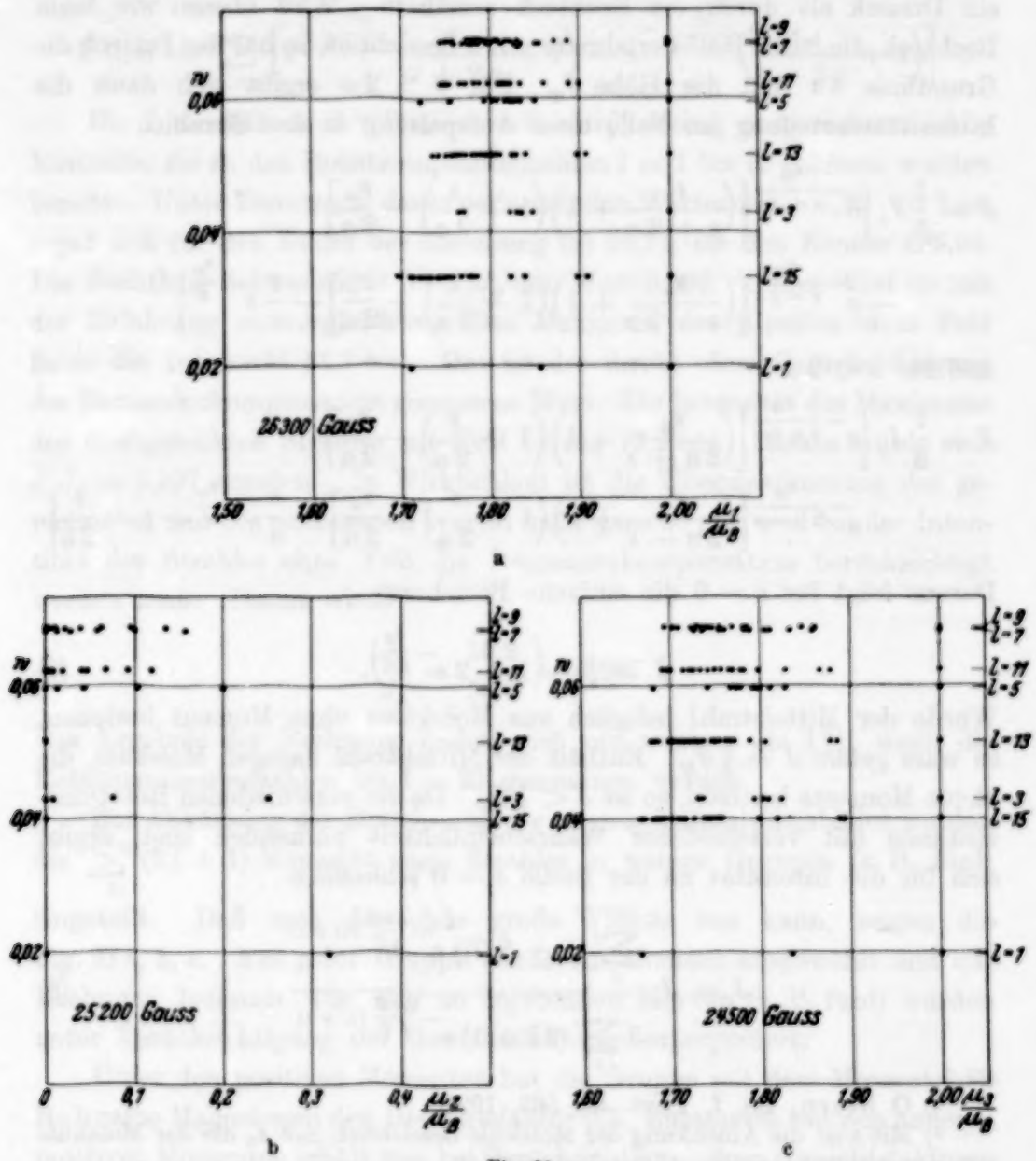


Fig. 21.

daß der ins Feld gezogene Strahl durch ein mittleres Feld von 26300 Gauß läuft, der unabgelenkte durch 25200 Gauß und der abgestoßene durch 24500 Gauß. Der Versuch war ohne Strahlkühlung ausgeführt worden. Alle Momente des angezogenen Strahles liegen zwischen $1{,}69_5$ und 2,00 Magnetonen, die des Mittelstrahles zwischen 0,32 und $-0{,}32$ Magnetonen und die des abgestoßenen Strahles zwischen $-1{,}66_5$ und $-2{,}00$ Magnetonen (Fig. 21 a, b, c).

Zur Berechnung des Aufspaltungsbildes muß die Form des Strahles ohne Feld irgendwie idealisiert werden[1]). Sie läßt sich hier besser durch ein Dreieck als durch ein Rechteck annähern. Wird ebenso wie beim Rechteck die halbe Halbwertsbreite mit a bezeichnet, so hat das Dreieck die Grundlinie $4a$ und die Höhe J_0. Für $s > 2a$ ergibt sich dann die Intensitätsverteilung im Falle einer Aufspaltung in drei Strahlen

$$J = \frac{1}{3} J_0 \left\{ e^{-\frac{s_a}{s+2a}} \left[\left(\frac{s_a}{s+2a} + 1 \right) \left(1 + \frac{s}{2a} \right) - \frac{s_a}{2a} \right] \right.$$
$$\left. - e^{-\frac{s_a}{s-2a}} \left[\left(\frac{s_a}{s-2a} + 1 \right) \left(1 - \frac{s}{2a} \right) + \frac{s_a}{2a} \right] - \frac{s}{a} e^{-\frac{s_a}{s}} \right\}^{2})$$

und für $s < 2a$

$$J = \frac{1}{3} J_0 \left\{ e^{-\frac{s_a}{2a+s}} \left[\left(\frac{s_a}{2a+s} + 1 \right) \left(1 + \frac{s}{2a} \right) - \frac{s_a}{2a} \right] \right.$$
$$\left. + e^{-\frac{s_a}{2a-s}} \left[\left(\frac{s_a}{2a-s} + 1 \right) \left(1 - \frac{s}{2a} \right) - \frac{s_a}{2a} \right] - \frac{s}{a} e^{-\frac{s_a}{s}} + 1 - \frac{s}{2a} \right\}.$$

Daraus folgt für $s = 0$ die einfache Beziehung

$$J = \tfrac{1}{3} J_0 \left(1 + 2 e^{-\frac{s_a}{2a}} \right). \tag{7}$$

Würde der Mittelstrahl lediglich aus Molekülen ohne Moment bestehen, so wäre genau $J = \frac{1}{3} J_0$. Enthält der Mittelstrahl dagegen Moleküle, die kleine Momente besitzen, so ist $J < \frac{1}{3} J_0$. Da die verschiedenen Rotationszustände mit verschiedener Wahrscheinlichkeit vorhanden sind, ergibt sich für die Intensität an der Stelle $s = 0$ schließlich

$$J = J_0 \frac{\sum_l' (1 + S(l)) e^{-\frac{hcB}{kT} l(l+1)}}{3 \sum_l' (2l+1) e^{-\frac{hcB}{kT} l(l+1)}}, \tag{8}$$

---

[1]) O. Stern, ZS. f. Phys. **41**, 563, 1927.

[2]) Mit s ist die Ablenkung der Moleküle bezeichnet, mit s_a die der Moleküle mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit.

wobei entsprechend (7)

$$S(l) = (2l+1) \cdot 2\, e^{-\frac{s_a}{2a}} \tag{8a}$$

ist. Für die beiden abgelenkten Strahlen wird

$$J = \tfrac{1}{3} J_0 \frac{\sum_l' S(l)\, e^{-\frac{hcB}{kT} l(l+1)}}{\sum_l' (2l+1)\, e^{-\frac{hcB}{kT} l(l+1)}}, \tag{9}$$

wobei

$$S(l,s) = \sum_{\mu > 0} \left[e^{-\frac{s_a}{s+2a}} \left(\frac{s_a}{s+2a} + 1 \right) - e^{-\frac{s_a}{s-2a}} \left(\frac{s_a}{s-2a} + 1 \right) \right].$$

Die Intensität an der Stelle $s = 0$ wurde streng ausgerechnet. Alle Momente, die zu den Rotationsquantenzahlen $l = 1$ bis 15 gehören, wurden benutzt. Unter Benutzung des experimentellen Wertes $2a = 1{,}72 \cdot 10^{-2}$ cm ergab sich für den Zähler der Gleichung (8) 55,74, für den Nenner 185,94. Die Rechnung lieferte somit für J/J_0 den Wert 0,299. Dieser Wert ist mit der Erfahrung zu vergleichen. Das Maximum des Strahles ohne Feld hatte die Intensität 51,1 cm. Das ist der direkt ohne Berücksichtigung der Remanenzkompensation gemessene Wert. Die Intensität des Maximums des unabgelenkten Strahles mit Feld betrug 15,2 cm. Daraus würde sich $J/J_0 = 0{,}297$ ergeben. In Wirklichkeit ist die Übereinstimmung des gerechneten und des gemessenen Wertes nicht ganz so gut, weil bei der Intensität des Strahles ohne Feld die Remanenzkompensation berücksichtigt werden muß. Damit wird

$$\frac{J}{J_0} = \frac{15{,}2}{53{,}0} = 0{,}287.$$

Das Ergebnis der Rechnung ändert sich um weniger als 1%, wenn die Rotationsquantenzahlen bis $l = 21$ genommen werden.

Zur Abkürzung der Berechnung des ganzen Aufspaltungsbildes wurden die $\sum_l' (2l+1)$-Momente eines Strahles in wenige Gruppen (z. B. fünf) eingeteilt. Daß man das ohne große Willkür tun kann, zeigen die Fig. 21 a, b, c. Aus jeder Gruppe wurde ein Moment ausgewählt und zur Rechnung benutzt. Die sich so ergebenden Kurven (z. B. fünf) wurden unter Berücksichtigung der Gewichtsfaktoren superponiert.

Unter den positiven Momenten hat die Gruppe mit dem Moment 1,82 Bohrsche Magnetonen den Gewichtsfaktor 0,5. Zusammen mit den anderen positiven Momenten erhält man bei Berücksichtigung ihrer Gewichtsfaktoren

dasselbe Ergebnis, wie wenn das Moment 1,82 allein mit dem Gewichtsfaktor 1 genommen wird.

Fig. 22 zeigt das gemessene und das berechnete Aufspaltungsbild. Die Übereinstimmung ist nicht vollkommen. Das dürfte zwei Gründe haben. Erstens ist die für die Rechnung vorgenommene Idealisierung der Strahlform durch ein Dreieck nicht ganz zutreffend. Zweitens hat der ursprüngliche Strahl „Schwänze" (vgl. Fig. 18.) Diese rühren teils von der Streuung des Strahles her, teils von der mangelhaften Kompensation des Magnetfeldes. Für die Rechnung wurde angenommen, daß nur der letztere Grund vorliegt, d. h. daß die Schwänze durch das schwache noch vorhandene Magnetfeld abgelenkte Moleküle darstellen. Abgesehen von dieser kleinen Unsicherheit ist die Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Kurve so gut, daß man die Versuche als hinreichende Bestätigung der Theorie ansehen kann.

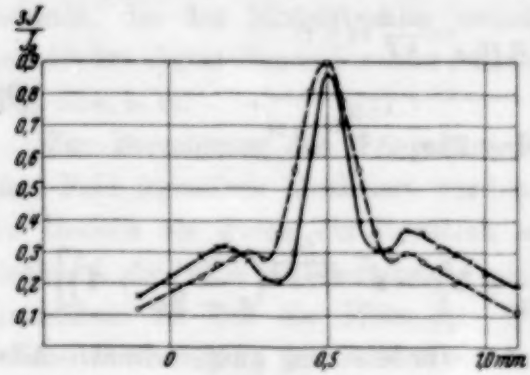


Fig. 22.

Herrn Prof. Otto Stern bin ich zu herzlichem Dank verpflichtet für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein dauerndes Interesse an ihrem Fortschreiten und für zahlreiche Ratschläge. Herrn Prof. Gordon habe ich für seine Rechnungen und für lehrreiche Unterhaltungen ebenfalls herzlich zu danken.

Schwache Linien des *L*-Spektrums bei 79 Au und 74 W.

Von **Herbert Claësson** in Uppsala.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juni 1933.)

Durch Verwendung der Cauchoisschen Fokussierungsmethode sind in den *L*-Spektren von Au und W einige schwache Linien aufgenommen worden. Die früher überhaupt nicht beobachteten Übergänge $L_{\mathrm{I}} - N_{\mathrm{IV}}$ und $L_{\mathrm{II}} - N_{\mathrm{III}}$ und Linien, die bei anderen Elementen vorkommen, sind auch bei Au und W erhalten worden. Neue Funkenlinien bei Au sind ausgemessen worden.

Betreffs der Versuchsanordnung verweise ich auf Sandström-Carlsson[1]) und Carlsson[2]). Es wurde ein Gipskristall von der Dicke 0,2 mm verwendet, zu einem Radius von 50 cm gebogen. Die Höhe der wirksamen Kristallfläche war 1,5 mm und die Öffnung 2 bis 4 mm.

Fig. 1 gibt eine Vergrößerung (dreifach) der Spektren erster Ordnung von Au und W im Intervalle $\alpha - \gamma$ wieder. Die Expositionsdauer war 5 Stunden, die Stromstärke 10 mA und die Spannung etwa 54 kV. In

Tabelle 1. Quadrupolübergänge.

Elemente	Übergang	λ	ν/R	ν/R (berechnet)
Au	$L_{\mathrm{I}}\, N_{\mathrm{IV}}$	883,4	1031,5	1031,3
W		1044,7	872,3	872,1
Au	N_{V}	882,1	1033,1	1032,7
W		1043,6	873,2	873,2
Au	O_{IV}	862,0	1057,1	1057,1
W		1022,8	891,0	890,9
Au	O_{V}	861,7	1057,5	
W		1022,4	891,3	
Au	$L_{\mathrm{II}}\, M_{\mathrm{III}}$	1125,5	809,7	809,5
W		—	—	—
Au	N_{III}	937,4	972,1	971,5
W		1112,6	819,0	818,9
Au	N_{VI}	906,5	1005,3	1005,2
W		1075,2	847,5	847,6
Au	O_{III}	904,9	1007,0	1007,3
W		1077,2	846,0	845,8

[1]) A. Sandström u. E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 597, 1933.
[2]) E. Carlsson, ebenda **84**, 119, 1933.

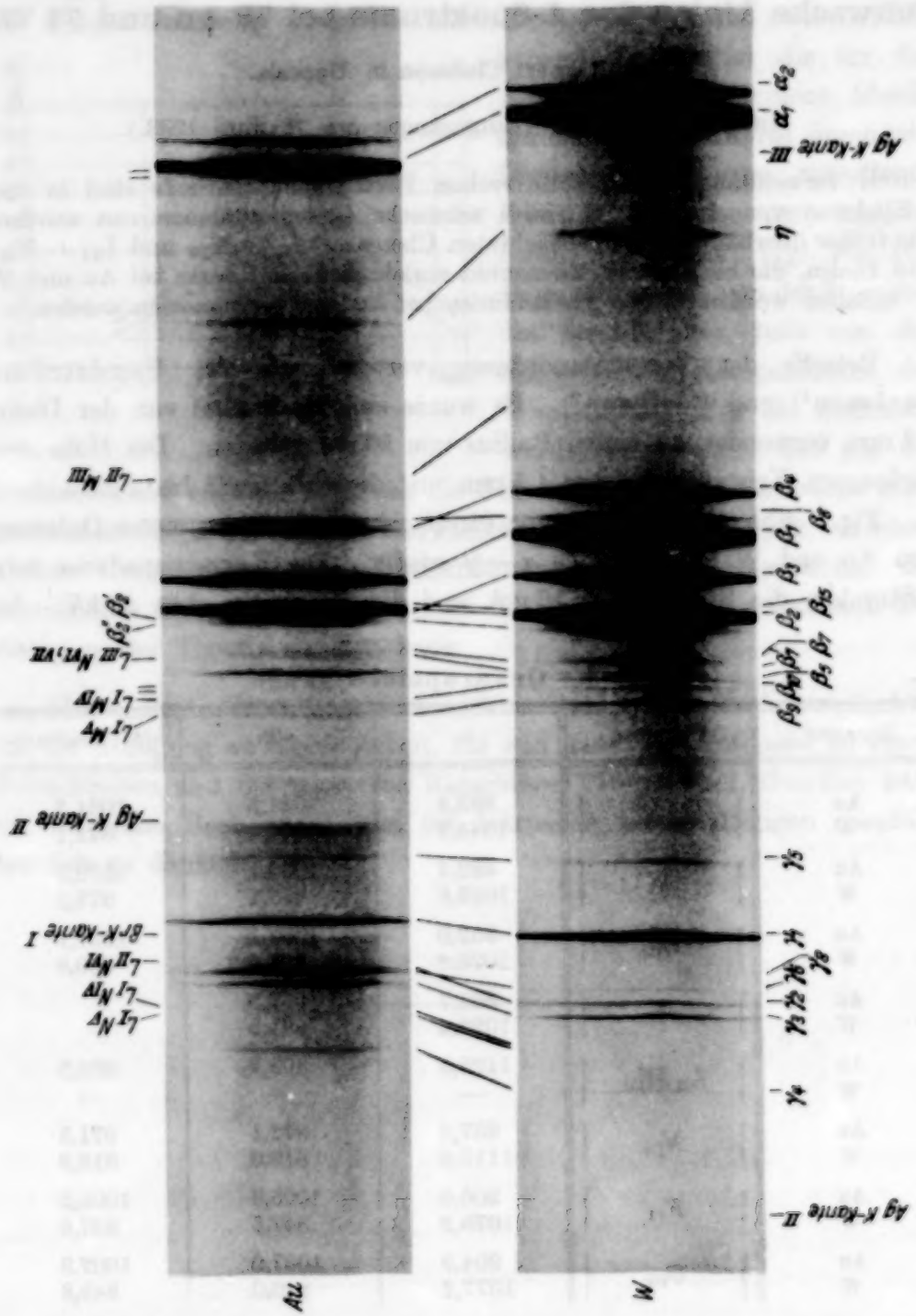


Fig. 1. *L*-Spektren von Au und W in erster Ordnung. Vergrößerung 3 mal.

Fig. 2 sind die γ-Linien von W in zweiter Ordnung reproduziert worden. Die Expositionsdauer war hier 12 Stunden, In beiden Fällen sind die kräftigen Linien stark überexponiert, um die schwächeren hervortreten zu lassen. Die Linien sind mit einem Projektionskomparator bei mäßiger Vergrößerung ausgemessen worden. Um bei der Interpolation auch überexponierte Linien als Referenzlinien verwenden zu können, wurde immer eine

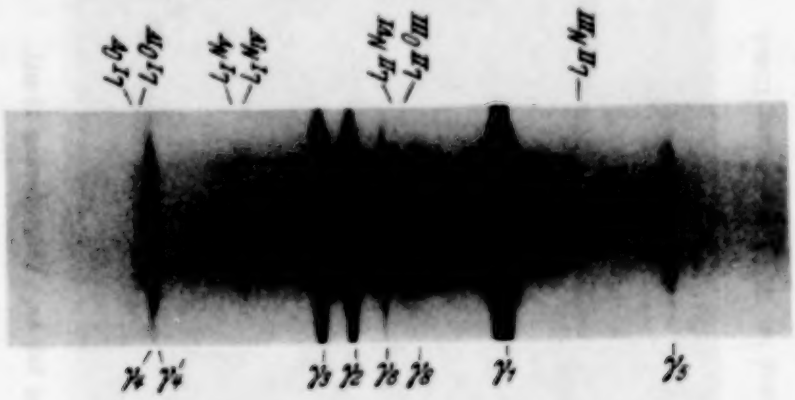


Fig. 2. L-Spektrum von W in zweiter Ordnung. Vergrößerung 3 mal.

zweite weniger stark exponierte Platte bei unveränderter Kassettenlage aufgenommen. Die Tabellen 1 und 2 geben die Wellenlängen der gefundenen Linien und ihre ν/R-Werte.

Tabelle 2. Dipolübergänge.

Linie	Übergang	λ	ν/R	ν/R (berechnet)
Au γ_4'	$L_1 O_{II}$	865,8	1052,5	
W γ_4'		1026,4	887,8	887,9
Au γ_4	$L_1 O_{III}$	865,5	1052,9	1052,8
W γ_4		1025,6	888,6	

Nach den für die Dipolstrahlung gültigen Auswahlregeln sind für die Quantenzahlen l und j nur folgende Übergänge erlaubt:

$$l \nearrow l+1,\quad l \searrow l-1,$$

$$j \nearrow j+1,\quad j \to j,\quad j \searrow j-1.$$

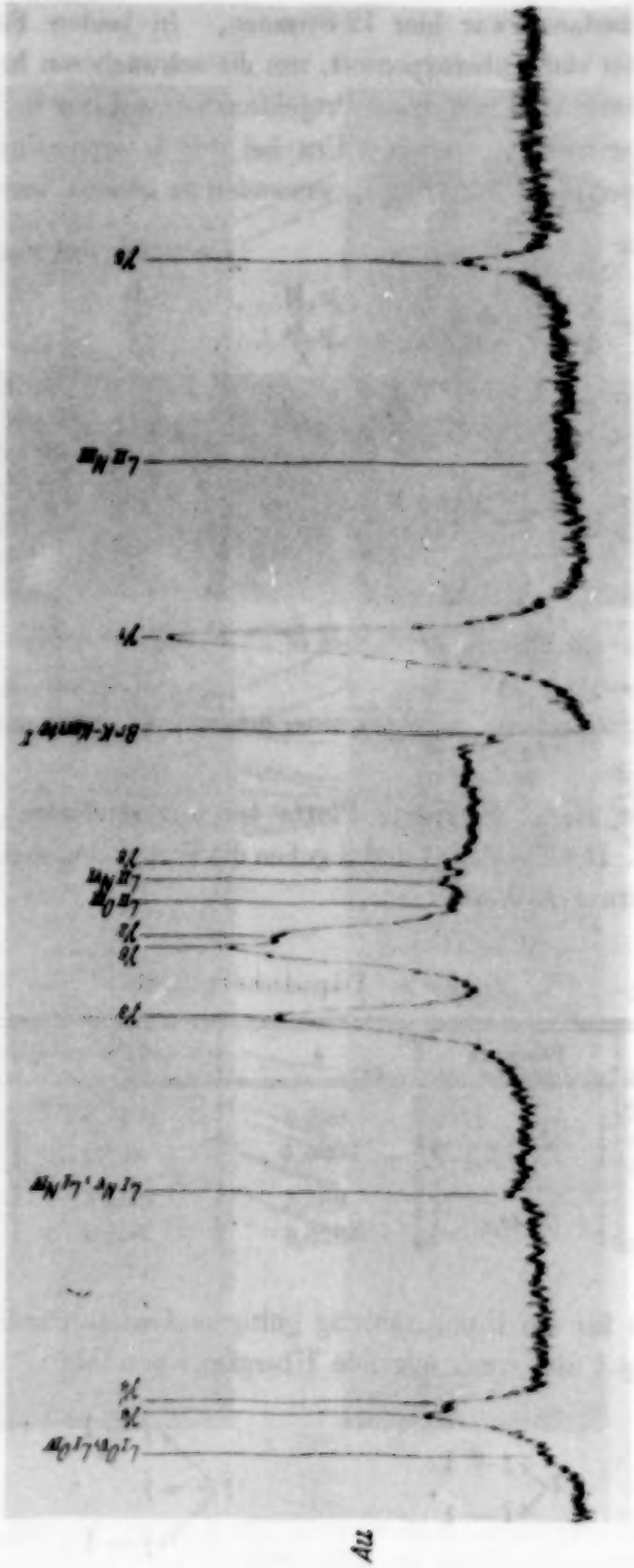


Fig. 3a. Photometerkurve der γ-Linien zweiter Ordnung bei Au. Vergrößerung 12 mal.

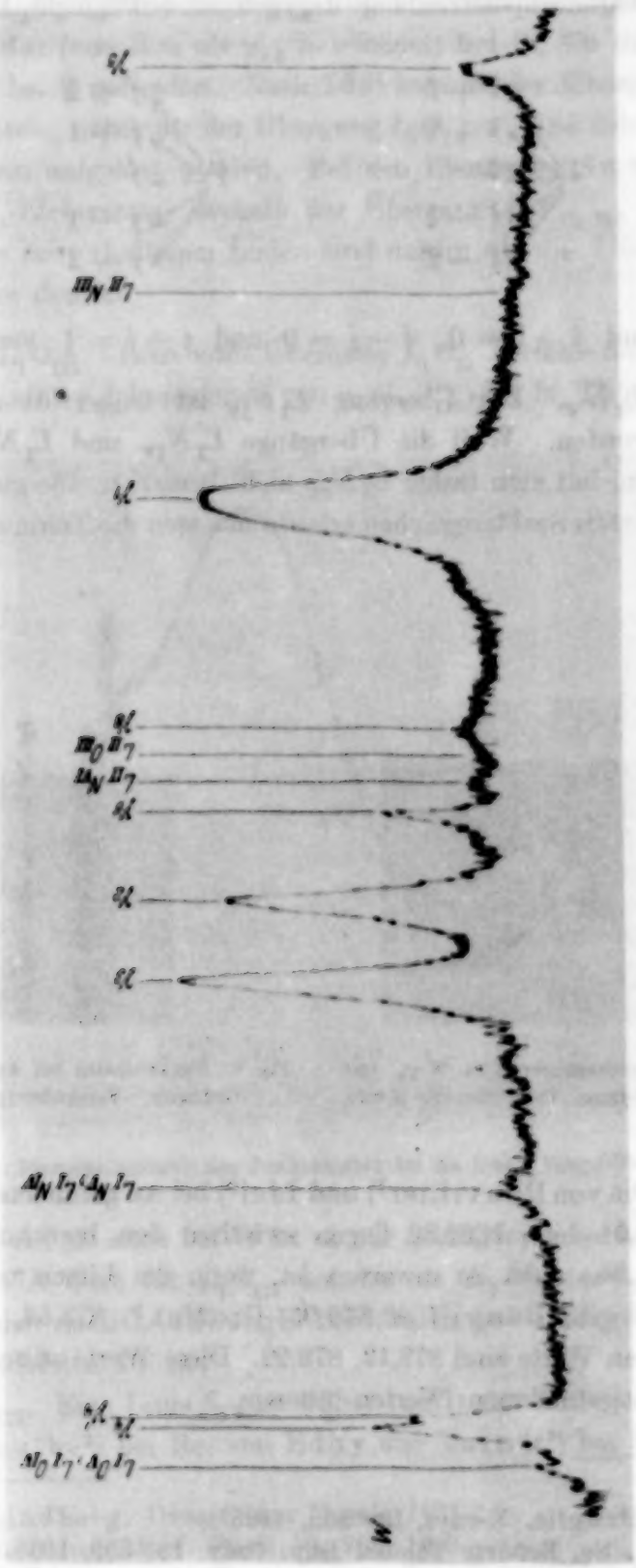
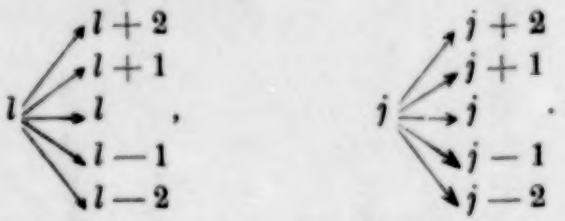


Fig. 3 b. Photometerkurve der γ-Linien zweiter Ordnung bei W. Vergrößerung 12 mal.

Für die Quadrupolstrahlung dagegen sind folgende Übergänge zu erwarten:



Dabei sind $l \to l = 0$, $j \to j = 0$ und $j \to j = \frac{1}{2}$ verboten.

$L_{\mathrm{I}} N_{\mathrm{IV}}$, $L_{\mathrm{I}} N_{\mathrm{V}}$. Der Übergang $L_{\mathrm{I}} N_{\mathrm{IV}}$ ist früher überhaupt nicht beobachtet worden. Weil die Übergänge $L_{\mathrm{I}} N_{\mathrm{IV}}$ und $L_{\mathrm{I}} N_{\mathrm{V}}$ dicht beieinander liegen, hat man bisher $L_{\mathrm{I}} N_{\mathrm{IV}}$ nicht bemerkt. Die gute Dispersion des hier benutzten Spektrographen erlaubt indessen die Trennung der beiden

Fig. 4. Photometerkurve von W γ_4 und γ_4' zweiter Ordnung. Vergrößerung 25 mal.

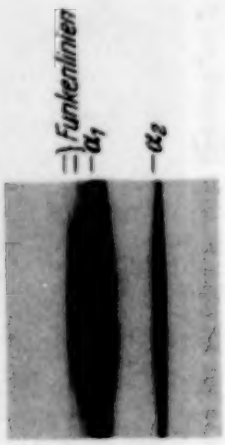


Fig. 5. Funkenlinien bei Au $L\,\alpha$, zweiter Ordnung. Vergrößerung 3 mal.

Übergänge. Die von Dauvillier[1]) und Idei[2]) bei Au gefundenen ν/R-Werte für γ_{11}: 1032,01 bzw. 1032,30 liegen zwischen den berechneten 1031,30 und 1032,68, was auch zu erwarten ist, wenn die Linien nicht getrennt sind. Bei W gibt Dauvillier 872,95, Croffut[3]) 873,53, Idei 873,10. Die berechneten Werte sind 872,13, 873,22. Diese Werte stimmen auch gut mit den hier gefundenen Werten überein.

---

[1]) M. de Broglie, X-rays, London, 1925.
[2]) S. Idei, Sc. Reports Tôhoku Imp. Univ. **19**, 559, 1930.
[3]) C. B. Croffut, Phys. Rev. (2) **24**, 9, 1924.

$L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{IV}}$, $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{V}}$. Eine Linie γ_{13} von kürzerer Wellenlänge als γ_4 ist schon von Idei (von ihm als γ_{14} bezeichnet) bei Bi, Th und U und von Dauvillier bei U gefunden. Nach Idei kommt der Übergang $L_{\mathrm{I}}P_{\mathrm{II,\,III}}$ der Beobachtung näher als der Übergang $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{IV,\,V}}$. Die Linie γ_{13} ist hier in zwei Linien aufgelöst worden. Bei den Elementen Au und W gibt es keine $P_{\mathrm{II,\,III}}$-Elektronen, weshalb der Übergang $L_{\mathrm{I}}P_{\mathrm{II,\,III}}$ ausgeschlossen ist. Die von mir erhaltenen Linien sind darum als die Übergänge $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{IV}}$ und $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{V}}$ zu deuten.

$L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{II}}$, $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{III}}$. Eine vom Übergang $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{II}}$ herrührende Linie γ_4' hat Idei (von ihm als γ_{13} bezeichnet) von γ_4 ($L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{III}}$) bei Bi, Th und U getrennt.

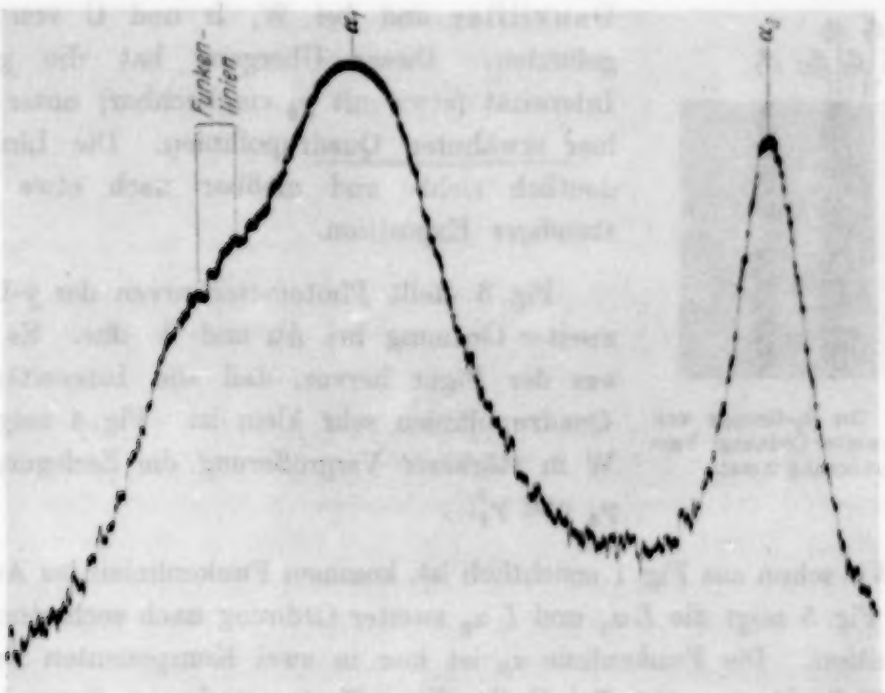


Fig. 6. Photometerkurve der Funkenlinien bei Au $L\,\alpha_1$. Vergrößerung 25 mal.

Sowohl bei Au als auch bei W ist es mir gelungen, diese Linie zu erhalten. Wird der ν/R-Wert für $L_{\mathrm{I}}O_{\mathrm{III}}$ bei Au als $L_{\mathrm{I}}M_{\mathrm{V}} + M_{\mathrm{V}}O_{\mathrm{III}}$ berechnet, so ergibt sich nach Lindberg[1]) 1052,78, in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten 1052,9.

$L_{\mathrm{II}}M_{\mathrm{III}}$. Eine Linie β_{17} ist früher von Dauvillier bei Ta, W, Ir und Pt, von Beuthe[2]) bei Re, von Eddy und Turner[3]) bei Pb und Bi, von

[1]) E. Lindberg, Dissertation Upsala 1931.
[2]) H. Beuthe, ZS. f. Phys. **50**, 762, 1928.
[3]) C. E. Eddy u. A. H. Turner, Proc. Roy. Soc. London (A) **114**, 605, 1927.

Idei schließlich bei Tl nachgewiesen, welche diesem Übergang entspricht. Auch bei Au ist der Übergang hier beobachtet worden. Bei W ist es nicht möglich gewesen, diese Linie zu messen, weil sie mit einer „Aufhellungslinie" nahe zusammenfällt.

$L_{II}N_{III}$. Zwischen γ_1 und γ_5 liegt bei Au und W eine sehr schwache Linie, die dem Übergang $L_{II}N_{III}$ entspricht. Sie ist früher bei keinem Elemente beobachtet.

$L_{II}N_{VI}$, $L_{II}O_{III}$. Die Linien γ_8, $L_{II}O_{III}$ und $L_{II}N_{VI}$ sind dank der guten Dispersion des benutzten Spektrographen getrennt worden. Die $L_{II}N_{VI}$-Linie ist früher bei Au und U von Dauvillier und bei W, Ir und U von Idei gefunden. Dieser Übergang hat die größte Intensität (etwa mit γ_8 vergleichbar) unter allen hier erwähnten Quadrupollinien. Die Linie ist deutlich sicht- und meßbar nach etwa fünfstündiger Exposition.

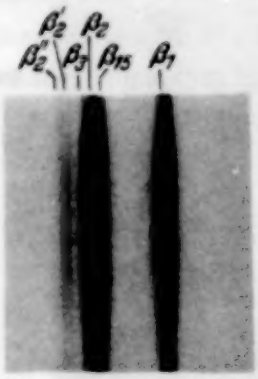


Fig. 7. Die β_2-Gruppe von Au in zweiter Ordnung. Vergrößerung 3 mal.

Fig. 3 stellt Photometerkurven der γ-Linien zweiter Ordnung bei Au und W dar. Es geht aus der Figur hervor, daß die Intensität der Quadrupollinien sehr klein ist. Fig. 4 zeigt bei W in stärkerer Vergrößerung die Zerlegung der γ_4 und γ_4'.

Wie schon aus Fig. 1 ersichtlich ist, kommen Funkenlinien bei Au $L\alpha_1$ vor. Fig. 5 zeigt die $L\alpha_1$ und $L\alpha_2$ zweiter Ordnung nach sechsstündiger Exposition. Die Funkenlinie α_3 ist hier in zwei Komponenten zerlegt. Ihre Wellenlängen gibt Tabelle 3. Eine Photometerkurve dieser Linien findet man als Fig. 6. Bei W hat eine diesbezügliche Untersuchung keine Resultate ergeben.

Tabelle 3. Funkenlinien bei Au.

λ	ν/R
1270,4	717,3
1268,1	718,6

Fig. 7 zeigt die $L\beta_2$ zweiter Ordnung bei Au. Die Zerlegung von β_{15}, β_2 und β_3 ist hier sehr schön.

In der Nähe von β_5 liegt ein ausgemessenes Dublett mit den etwas kürzeren Wellenlängen 1032,3 und 1031,3 X-E. ($\nu/R = 882{,}8$ und 883,6). Die Linien sind deutlich sichtbar in den Spektren erster und zweiter Ordnung. Sie entsprechen weder Dipol- noch Quadrupolübergängen. Wahrscheinlich ist diese Dublette eine Zerlegung der Dauvillierschen Linie 1031,6 X-E.

Diese Veröffentlichung ist als eine vorläufige Mitteilung zu betrachten. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. M. Siegbahn hier meinen herzlichen Dank für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse auszusprechen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1933.

Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der magnetooptischen Drehung des Nickels[1]).

Von **Kurt Hans v. Klitzing** in München.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Juni 1933.)

Bericht über Messungen der Rotationsdispersion des Kerreffektes und Faradayeffektes von Nickel, und zwar in Abhängigkeit von Temperatur und Feldstärke. — Zusammenfassung findet sich am Schluß der Arbeit.

A. 1. Allgemeine Grundlagen.

Die ferromagnetischen Metalle zeigen eine große Mannigfaltigkeit der magnetooptischen Erscheinungen. Dieselben gliedern sich nach der Beobachtungsform in zwei Hauptgruppen: den Faraday- und den Kerreffekt. Unter Faradayeffekt versteht man die Drehung der Polarisationsebene des durch eine dünne Schicht des magnetisierten Metalles hindurchgehenden Lichtes, während man als Kerreffekt die gleiche Erscheinung bei der Reflexion an der Oberfläche des magnetisierten Metalles bezeichnet. Eine zugleich stattfindende Änderung der Elliptizität des Lichtes bleibt wegen ihrer Kleinheit häufig unberücksichtigt. Zur Erklärung des Faradayeffektes nimmt man hier wie sonst an, daß die links- und rechtszirkularen Komponenten des linear polarisierten Lichtes im magnetisierten Metall verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten haben, so daß sie mit einer Phasenverschiebung austreten. Diese zeigt sich als Drehung der Polarisationsebene des aus ihnen zusammengesetzten Lichtes gegen die ursprüngliche Ebene. Beim Kerreffekt muß man, um den Tatsachen gerecht zu werden, auch noch eine zweite Wirkung berücksichtigen, nämlich die verschiedene Absorption und damit die verschiedene Eindringungstiefe der beiden zirkularen Komponenten [vgl. z. B. du Bois[2])]. Schreibt man hierbei dem schnelleren Strahl die größere Eindringungstiefe und damit einen längeren Lichtweg im Metall zu, so kann es geschehen, daß die Phasenverschiebung beim Austritt ein entgegengesetztes Vorzeichen hat, wie beim Faradayeffekt. In der Tat beobachtet man als Regel in beiden Fällen einen verschiedenen Drehungssinn. Hiervon abgesehen zeigen die Dispersionskurven beider Effekte, zumal für die reinen Metalle, einen ganz ähnlichen Verlauf.

---

[1]) Dissertation München 1933.

[2]) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. **39**, 25, 1890.

Die Rotationsdispersionskurven — zuerst gemessen von du Bois[1]) und im Ultrarot von Ingersoll[2]) — zeigen für Stahl und Kobalt einen ziemlich flachen Verlauf ohne scharfe Maxima und Minima. Nickel dagegen und vielfach auch die ferromagnetischen Verbindungen und Legierungen zeigen stärker ausgeprägte Kurvenformen mit deutlichen Maxima und Minima, und oft auch mit einer Umkehr des Drehungssinnes. Insbesondere für Nickel fand Ingersoll im Kerreffekt für längere Wellen eine positive Drehung (im Sinne des magnetisierenden Stromes), während im Sichtbaren, wie bei Stahl und Kobalt, die Drehung negativ war. Die Nullstelle lag bei 1,5 μ ($\nu = 2 \cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$).

Einen Versuch zur theoretischen Deutung der Rotationsdispersion der ferromagnetischen Metalle unternahm Voigt[3]), der unter der Annahme, daß hierbei im wesentlichen nur freie Elektronen optisch wirksam seien, für Stahl und Kobalt den Verlauf innerhalb des bekannten Spektralbereiches einigermaßen befriedigend darstellen konnte. Für Nickel schien jedoch die Theorie schlecht erfüllt, und Voigt zog daraus den Schluß, daß bei diesem Metall noch eine wesentliche Beteiligung gebundener Elektronen vorhanden sein müsse.

Mit der Magnetisierung zeigte sich die Drehung stets weitgehend proportional. Als du Bois[1]) den Kerreffekt an einem erhitzten Nickelspiegel beobachtete, fand er ein Verschwinden der Drehung in der Nähe des Curiepunktes. Genauer gemessen wurde diese Erscheinung zuerst von Hirsch[4]) an Nickel und später von Martin[5]) an ferromagnetischen Verbindungen.

2. *Problemstellung.*

Es erschien nunmehr im Hinblick auf den Zusammenhang mit der Magnetisierung zweckmäßig, dieser Erscheinung genauer nachzugehen und den Verlauf der Drehung in Abhängigkeit vom äußeren Felde und von der Temperatur zu untersuchen.

Ferner war ein besonderes Augenmerk zu richten auf den Einfluß der Magnetisierung auf die Wellenlängenabhängigkeit der Drehung. Man konnte nämlich in Analogie zu den Verhältnissen bei scharfen Spektrallinien an die Möglichkeit einer Verschiebung der Rotationsdispersionskurve denken. In der Umgebung scharfer Spektrallinien kommt bekanntlich der Faraday-

---

[1]) H. E. J. G. du Bois, Wied. Ann. **39**, 25, 1890.
[2]) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6) **11**, 41, 1906; **18**, 74, 1909.
[3]) W. Voigt, Phys. ZS. **16**, 298, 1915.
[4]) E. Hirsch, Wied. Ann. **48**, 446, 1893.
[5]) P. Martin, Ann. d. Phys. **39**, 625, 1912.

effekt als Folge der Zeemanaufspaltung und der damit eintretenden Differenz der Brechungsindizes für rechts- und linkszirkulares Licht zustande. In diesen Fällen ist die Drehung nicht nur in der Größe feldabhängig, sondern auch in der Form und Lage ihrer Dispersionskurven. Es erschien nicht ausgeschlossen, auch bei den ferromagnetischen Metallen Ähnliches vorzufinden. Die Erscheinung mußte sich, wenn vorhanden, am deutlichsten in einer Verlagerung der Nullstelle der Rotationsdispersionskurve mit abnehmender Feldstärke bzw. steigender Temperatur nachweisen lassen. Es wurde daraus auch ein gewisser Aufschluß erhofft über das auffallende und bisher nicht erklärte Auftreten der Nullstelle bei 1,5 μ und die Umkehr des Drehungssinnes.

Schließlich war noch die Dispersion des Faradayeffektes bei Nickel im Ultrarot zu untersuchen, die anscheinend bis dahin noch nicht gemessen worden war, und von der ein ähnlicher Verlauf wie beim Kerreffekt, nur mit umgekehrtem Vorzeichen erwartet wurde.

B. 1. Versuchsanordnung.

α) *Methode.* Für diese Versuche wurde nun folgende von der Ingersollschen[1]) teilweise abweichende Anordnung getroffen. Als Lichtquelle diente eine 8 Volt-Kinolampe (25 Watt) mit gerader Glühspirale; letztere wurde durch eine Glaslinse auf den Eintrittsspalt eines Spiegelspektrometers mit Wadsworthanordnung abgebildet. Die Konvexspiegel hatten eine Brennweite von 35 cm, das Prisma war aus einem ultrarotdurchlässigen Spezialglas von Zeiss und hatte einen brechenden Winkel von 60° bei 7 cm Kantenlänge. Das Spektrometer war mit einer Quecksilberlampe geeicht worden. Die Spaltbreite betrug im allgemeinen 1 mm. Hinter dem Austrittsspalt befand sich ein Glan-Thompsonprisma als Polarisator auf einem Teilkreis montiert, der Ablesungen mit einer Genauigkeit von 10 Bogensekunden gestattete und durch einen Mikrometertrieb verstellbar war. Eine Glaslinse bildete den Austrittsspalt durch die durchbohrten Polschuhe des Magneten hindurch in das Interferrikum ab. Am Ort der Linse war das Streufeld des Magneten durch eine Hilfsspule kompensiert. Für die Messung des Faradayeffektes wurde in die Bildebene die durchlässige Schicht gebracht; zur Messung des Kerreffektes dagegen wurden die Polschuhe etwas gegeneinander verdreht und das Licht zwischen ihnen einmal hin und her reflektiert; zunächst über einen Silber-, dann über den zu untersuchenden Nickelspiegel (Fig. 1 und 2). Der Einfallswinkel betrug dabei 9°, befand sich also innerhalb des

[1]) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6) **11**, 41, 1906.

nach Righi[1]) gestatteten Bereiches von 15°, innerhalb dessen die Drehung noch praktisch die gleiche ist wie bei senkrechter Inzidenz. Das Spaltbild lag auf der Oberfläche des Nickelspiegels und wurde nun wieder durch eine

Fig. 1.
Aufbau für den Faradayeffekt.
L Lichtquelle, *Kl* Klappe, *S* Spektrometer, *P* Polarisation, *M* Magnetpole, *N* Nickelschicht, *K* Kalkspat, *T* Thermosäule.

Glaslinse und durch einen Kalkspatkristall hindurch auf die Lötstellen einer Differentialthermosäule abgebildet. Bei dem Durchgange durch den Kalkspat wurde das linear polarisierte Licht in zwei räumlich getrennte Bündel zerlegt mit gegen die ursprüngliche um je 45° geneigten Polarisationsebenen. Die beiden Bilder lagen um etwa 5 mm auseinander, ebensoweit wie die Lötstellen der Thermosäule. Waren beider Intensitäten gleich, so gab die Thermosäule keine EMK. Bei der Messung wurde zunächst der Polarisator so eingestellt, daß das Galvanometer keinen Ausschlag zeigte, und der Winkel am Teilkreis abgelesen. Dann wurde der Magnet eingeschaltet und durch Drehen des Polarisators der Galvanometerausschlag wieder auf Null gebracht. Hierauf wurde dann der Drehungswinkel abgelesen. Eine vor dem Eintrittsspalt des Spektrometers befindliche Klappe mit einem Schnurzug gestattete dabei, den Eintritt des Lichtes nach Belieben zu verhindern und so den Nullpunkt des Galvanometers zu kontrollieren.

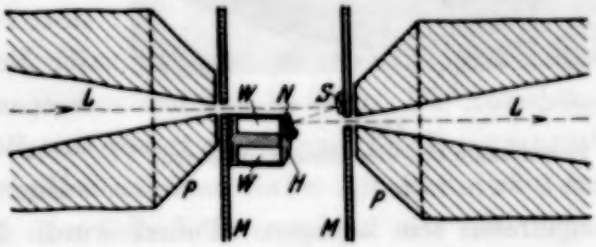


Fig. 2.
Aufbau für den Kerreffekt.
L Lichtweg, *N* Nickelspiegel, *S* Silberspiegel, *M* Messinggehäuse, *W* Wicklungsraum, *P* Magnetpole, *H* Eisener Heizkörper.

β) *Technisches.* Die ganze Anordnung befand sich auf einer kräftigen Eisenschiene, die ihrerseits auf massiven Steinblöcken ruhte, um mechanische Veränderungen möglichst auszuschließen. Der Nickelspiegel war, um ihn heizen zu können, auf einem kleinen Eisenkörper festgeschraubt, der im

[1]) A. Righi, Ann. chim. phys. (6) **9**, 132, 1886.

Innern eine auf ein Meerschaumgewinde gewickelte Chromnickelspirale — ähnlich den elektrischen Heizsonnen — trug. Im Zentrum saß noch ein Eisenkern, um den magnetischen Schluß zu verbessern. Der Nickelspiegel selbst war zylindrisch, die Höhe betrug 3 mm, der Durchmesser 10 mm. Seine Temperatur wurde durch ein Thermoelement gemessen. Um eine Oxydation des Spiegels zu vermeiden, war eine Stickstoffspülung angebracht, die aber nur unvollkommen wirkte, denn nach einer längeren Meßreihe war der Spiegel stets blau angelaufen, was sich magnetooptisch in einer Erhöhung der Drehung bemerkbar machte. Arbeit im Vakuum war untunlich, weil man die starke Drehung des Glases der Abschlußplatten hätte in Kauf nehmen müssen. Andererseits erscheint gerade bei Nickel eine Änderung der Kurven*form* durch das Oxyd praktisch nicht gegeben. Zur Kontrolle wurden bei den Messungen bei geheiztem Spiegel stets vorher und hinterher Messungen der Rotationsdispersion bei Zimmertemperatur vorgenommen, um festzustellen, ob und in welchem Maße während der Messung Veränderungen eingetreten sein konnten. Poliert wurde der Spiegel immer zuerst mit Polierrot und hernach mit einem Brei aus Alkohol, Ammoniak und Schlemmkreide auf einer Filzunterlage.

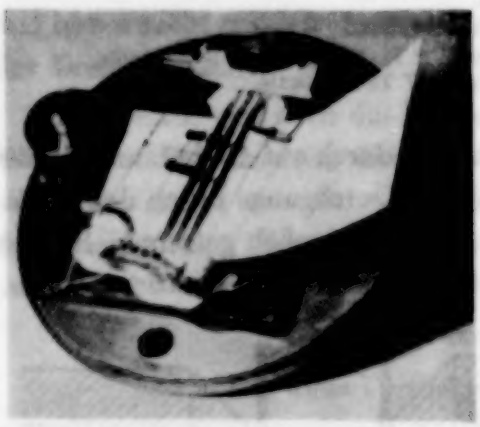


Fig. 3.
Thermosäule mit vier Elementenpaaren.

Die Thermosäule war ursprünglich als Luftthermosäule gedacht; sie war hergestellt aus 0,08 mm starkem, gepreßtem Wismutdraht von Hartmann u. Braun und 0,02 mm dickem Silberdraht. Die Empfangsflächen waren aus 17 μ dickem Silberblech und hielten etwa 1,2 mm im Quadrat. Zum Löten wurde Rosesches Metall verwendet; ein elektrisch heizbarer, angeschärfter Kupferdraht diente als Lötkolben. Die Anordnung (Fig. 3) war folgendermaßen getroffen: Je ein 5 mm langes Stück Wismutdraht trug an den Enden die Auffangeplättchen, an die die etwa 12 mm langen Silberdrähtchen angelötet wurden. Von diesen Elementenpaaren wurde eine Anzahl so angeordnet, daß ihre Lötstellen zwei Reihen bildeten. Die Hintereinanderschaltung der Elemente geschah durch 0,7 mm starke Silberdrähte, die U-förmig gebogen waren und zugleich als Halter dienten. Ihrerseits wurden sie gehalten durch Hartholz- bzw. Elfenbeinklötzchen, aus denen nur die Enden hervorragten. Die Elemente wurden zur Erhöhung der Stabilität

mit etwas Wachs an einen in der Mitte durchlaufenden Glasfaden festgeklebt. Diese neuartige Anordnung war günstiger als die übliche hinsichtlich der Wärmeableitung durch die Drähte und hinsichtlich der gleichmäßigen Ausbildung der gegeneinander arbeitenden Lötstellen. Bei Bestrahlung eines Empfangsstreifens mit einer Hefnerkerze aus 1 m Abstand lieferte die Thermosäule pro Lötstelle eine EMK von $0{,}8 \cdot 10^{-6}$ Volt; der Widerstand betrug pro Lötstellenpaar etwa 2,5 Ohm. Zur Vergrößerung der Empfindlichkeit wurde späterhin eine Vakuumthermosäule nach diesem Prinzip gebaut, die noch etwa $2^1/_2$mal empfindlicher war. Sie bestand aus vier Lötstellenpaaren, die auf Kupferdrahtbügeln (statt auf Silber) montiert waren, die ihrerseits in Glasstäbchen eingeschmolzen waren. (Elfenbein gab im Vakuum große Mengen Gas ab, so daß Glas für die Halteklötzchen genommen werden mußte, in das sich wieder Kupfer besser einschmelzen läßt als Silber.) Vor den Empfangsflächen war aus dem die Säule enthaltenden Glasrohr eine Halbkugel herausgeblasen, um dem Licht eine bessere Eintrittsmöglichkeit zu geben. Das Vakuumgefäß war abgeschlossen durch einen guten Hahn, und wurde alle paar Monate von neuem ausgepumpt.

Als Galvanometer fand ein Zernikeinstrument von Kipp & Zonen Verwendung, mit einem inneren Widerstand von 10 Ohm. Die Ausschläge dieses Instrumentes wurden noch vergrößert durch eine von Bergmann[1]) beschriebene Anordnung. Ein hellbeleuchtetes Gitter mit drei etwa 2 mm breiten Öffnungen wurde über den Galvanometerspiegel auf eine Selensperrschichtphotozelle[2]) abgebildet, vor der sich eine dem Bild entsprechende Schablone befand. Der Strom der Photozelle wurde mit einem zweiten Galvanometer (E. Leybolds Nachf.), das zur Erzielung einer größeren Dämpfung geshuntet war, gemessen. Proportionalität zwischen den Ausschlägen beider Galvanometer war vorhanden, war indessen im vorliegenden Falle gar nicht notwendig, da es sich um eine Nullmethode handelte. Als störend erwies sich die verhältnismäßig große Einstellzeit der Anordnung (etwa 30 sec), die bei der Kompensation großen Zeitverlust bedingte, so daß die Messung einer einzelnen Kurve sich immer über eine Reihe von Stunden hinzog. Um Schwankungen der das Gitter beleuchtenden Lichtquelle zu vermeiden, erwies es sich als notwendig, diese erstens aus besonderen Akkumulatoren zu betreiben, dann aber auch in der Leitung auf Klemmverbindungen und Schalter zu verzichten. Die Drähte waren an den Lampensockel direkt

[1]) L. Bergmann, Phys. ZS. **32**, 286, 1931.

[2]) Die Selensperrschichtphotozelle war in dankenswerter Weise kostenlos von der Süddeutschen Apparatefabrik Nürnberg zur Verfügung gestellt worden.

angelötet, und die wenigen unvermeidlichen Klemmen an den Akkumulatoren waren sorgfältig blankgeschmirgelt. Auf diese Weise wurde eine ausreichende Konstanz der Lichtquelle erzielt. Die Gesamtempfindlichkeit der Anordnung betrug $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ Volt/mm, wobei unter günstigen Umständen noch 0,2 mm abgelesen werden konnten.

Um die Wanderung des Nullpunktes möglichst gering zu machen, wurde die Thermosäule im Innern eines doppelwandigen Zylinders aufgestellt, bei dem der Raum zwischen den Wänden mit Wasser gefüllt war. Der innere Raum um die Thermosäule war mit Watte ausgestopft. Außerdem wurde die Zimmertemperatur durch eine automatische Heizanlage möglichst konstant gehalten. Ferner konnte durch mehr oder weniger weites Öffnen einer Schornsteinklappe unter der Zimmerdecke für Abfuhr der von den Widerständen und dem Magneten erzeugten warmen Luft gesorgt werden, wodurch die Wanderung des Nullpunktes bei einiger Sorgfalt nahezu zum Verschwinden gebracht werden konnte.

γ) *Meßgenauigkeit.* Die Genauigkeit der Messung war, wenigstens in dem Wellenlängengebiet um 1,5 μ herum, nicht in erster Linie bedingt durch einen etwaigen Mangel an Intensität, sondern durch minimale Intensitätsschwankungen einerseits und durch die begrenzte mechanische Festigkeit der Anordnung andererseits. Die Intensitätsschwankungen konnten einen Einfluß ausüben, weil die beiden Streifen der Thermosäule trotz aller bei der Herstellung verwandten Mühe nicht völlig gleich empfindlich waren und auch den Temperaturschwankungen nicht gleich schnell folgten. Die Empfindlichkeit für geringe mechanische Veränderungen war zum Teil eine Folge der Eigenart der Thermosäule, bei der ja die Empfindlichkeit an verschiedenen Stellen der Empfangsfläche stark variiert. Man muß sich dabei vor Augen halten, daß ein Galvanometerausschlag von 120 mm für ein Grad Drehung der Polarisationsebene — wie er hier vorhanden war — bedeutet, daß die Energie, wenn sie, statt auf beide Lötstellen, nur auf eine konzentriert würde, einen Ausschlag von vier bis fünf Metern hervorrufen würde. Man kann sich leicht überlegen, daß eine an sich ganz geringfügige Verlagerung der Thermosäule gegen die beiden Spaltbilder — etwa bedingt durch eine einseitige thermische Ausdehnung im Unterbau — schon einen merklichen Galvanometerausschlag und damit eine scheinbare Drehung der Polarisationsebene hervorrufen muß. Um hierüber eine Kontrolle zu schaffen, wurden die Messungen in der Weise durchgeführt, daß jeder Meßpunkt zuerst in der einen Feldrichtung, dann in der entgegengesetzten und zum Schluß noch einmal in der ersten gemessen wurde. Aus den Differenzen der ersten und letzten gegen die mittlere Ablesung wurde der (halbe) Mittelwert

genommen. Hierdurch wurden zugleich auch Fehler, die durch eine geringe Verbiegung der Magnetpole bei eingeschaltetem Feld aus dem gleichen Grunde verursacht worden wären, ausgeschlossen.

Der maximal mögliche Fehler des einzelnen Meßpunktes dürfte 30 Bogensekunden im allgemeinen nicht überschreiten; lediglich für Wellenlängen kleiner als 1 μ, bis zum Sichtbaren hin, wo die Intensität recht schwach war, ist der Fehler zum Teil größer. Auch sind die Messungen bei geheiztem Spiegel etwas weniger genau, weil die Ruhelage des Galvanometers dabei weniger gut war, teilweise auch die Heiztemperatur Schwankungen unterworfen war.

δ) *Versuchsmaterial.* Das für die Herstellung des untersuchten Spiegels verwendete Material war als „Reinstes Elektrolytnickel, wasserstoffhaltig" gekennzeichnet. Hierauf beziehen sich die folgenden Messungen. Als Abszisse sind in den Figuren nicht, wie gewöhnlich, die λ-Werte linear aufgetragen, sondern die ν-Werte (c/λ), weil die Dispersionsgesetze allgemein in dieser Darstellung eine einfachere Gestalt haben, vor allem durch etwa vorhandene Eigenschwingungen hervorgerufene Anomalien symmetrisch verlaufen. Zum bequemeren Vergleich mit anderen Darstellungen sind einige Werte der λ-Skale ebenfalls eingetragen.

2. *Ergebnisse.*

α) *Kerreffekt.* In Fig. 4 sind zunächst, um einen Vergleich zu ermöglichen, die Rotationsdispersionskurven des Nickels, wie sie von verschiedenen Beobachtern gemessen wurden, eingetragen. An den Ingersollschen Kurven fällt vor allem der hohe Betrag der Drehung auf. Ingersoll hat in seiner Arbeit die Ni-Kurve angeschlossen an die von du Bois im Sichtbaren gemessene; dies geschah in der Weise, daß er die Drehung für weißes Licht bestimmte und dann die Ordinaten der du Boisschen Kurve in dem Maßstab vergrößerte, daß die Drehung für Na-Licht der von ihm selbst im Weißen gemessenen entsprach. Die von Du Bois gemessenen Werte der Drehung sind in Wahrheit nur etwa ein Drittel so groß. Sie sind in Fig. 4 ebenfalls mit eingezeichnet. Es ist anzunehmen, daß die von Ingersoll gemessenen hohen Werte der Drehung hervorgerufen sind durch irgendwelche Besonderheiten der Vorbehandlung der Nickelspiegel. Wie man sieht, schließt die vom Verfasser an einer nach dem erwähnten Verfahren frisch polierten Oberfläche gemessene Kurve besser an die von du Bois und von Dziewulski[1]) gemessenen Werte an.

[1]) W. Dziewulski, Dissertation Göttingen 1914.

Eine Oxydhaut auf der Spiegeloberfläche ergab in der Regel eine starke Vergrößerung der Drehung, zumal des negativen Kurvenastes. Dagegen hatte die Reinheit des Materials offenbar nur einen verhältnismäßig geringen Einfluß. Es wurden nämlich außer dem erwähnten Elektrolytnickel noch zwei andere Nickelsorten bei Zimmertemperatur untersucht; ein sehr reines vakuumgeschmolzenes Nickel von Heraeus und ein technisches sogenanntes „Reinnickel". Bemerkt sei, daß es sich bei diesen beiden Proben um dünnes Blech (Stärke 0,1 bzw. 1 mm) handelte, das zur Erhöhung der Festigkeit auf

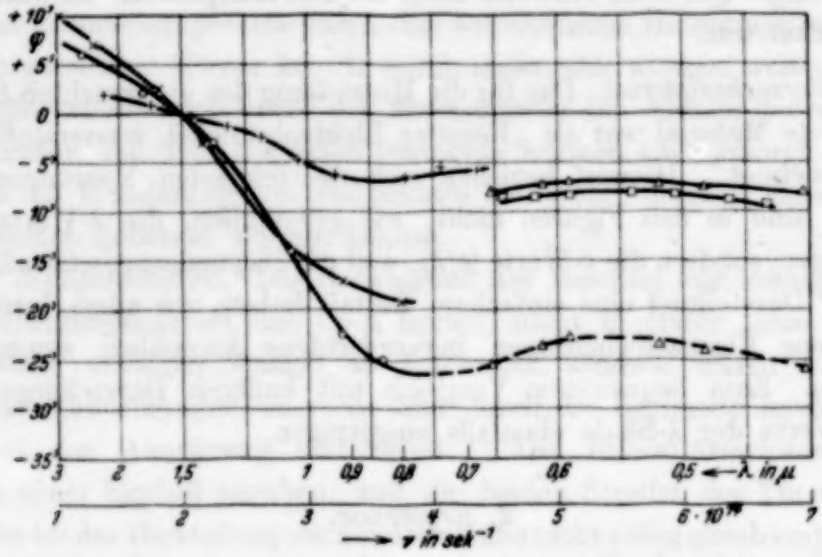


Fig. 4.
Rotationsdispersion des Kerreffektes an Nickel.
—o— Nach Ingersoll. —×— Nach Ingersoll. —+— Verfasser.
—□— Nach Dziewulski. —△— Nach du Bois.
– –△– – Von Ingersoll nach du Bois' Messungen ergänzt.

einen zylindrischen Eisenkörper von der Form des ersterwähnten Nickelspiegels weich aufgelötet war, während dieser aus einer dickeren Platte durch Abdrehen hergestellt worden war. In allen drei Fällen ergab sich eine so starke Übereinstimmung der Kurvenform und der Lage der Nullstelle, daß es nicht lohnend erschien, diese Kurven hier vergleichsweise aufzuzeigen. Dagegen bewirkte eine starke Oxydhaut eine sehr geringe Verlagerung der Nullstelle nach langen Wellen.

Es wurden nun zunächst Messungen gemacht zur Nachprüfung der Lage der Nullstelle bei kleinen Feldstärken. Wenn die Drehung im allgemeinen der Magnetisierung proportional verlief, so war zu erwarten, daß die Nullstelle für jede Stärke des äußeren Feldes bei derselben Wellenlänge liegen mußte. Fig. 5 zeigt die Ergebnisse. Alle drei Kurven schneiden die Nullinie innerhalb der Meßgenauigkeit an derselben Stelle.

Dementsprechend zeigen auch die Kurven der Fig. 6, die die Abhängigkeit der Drehung von der Feldstärke für zwei verschiedene Wellenlängen darstellen, beide denselben charakteristischen Verlauf.

Fig. 7 zeigt weiterhin die Ergebnisse derjenigen Messungen, die gemacht wurden, um die Lage der Nullstelle bei höheren Temperaturen zu

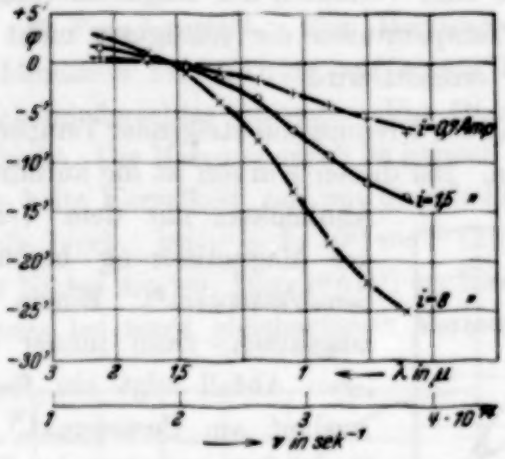


Fig. 5.
Kerreffekt. Rotationsdispersion bei verschiedenen Feldstärken.

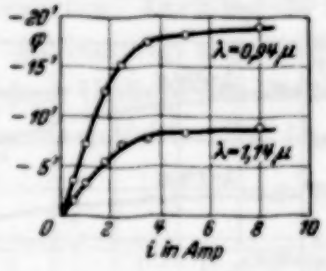


Fig. 6.
Kerreffekt in Abhängigkeit von der Feldstärke für zwei verschiedene Wellenlängen.

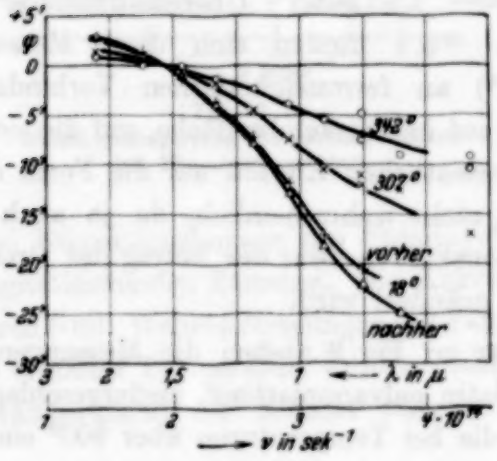


Fig. 7.
Kerreffekt. Rotationsdispersion bei verschiedenen Temperaturen.
$i = 8$ Amp.

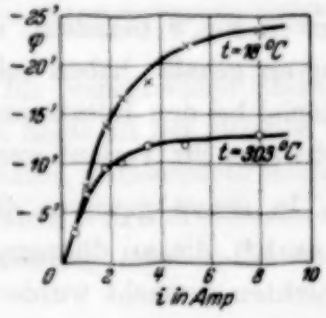


Fig. 8.
Kerreffekt. Feldstärkenabhängigkeit für verschiedene Temperaturen.
$\lambda = 0{,}94\ \mu$.

untersuchen. Hierzu wurden mehrere Kurven der Rotationsdispersion aufgenommen für verschiedene Temperaturen. Zur richtigen Bewertung sind noch die Dispersionskurven für Zimmertemperatur vor und nach der Messung mit eingezeichnet; der geringe Unterschied zwischen beiden ist ein Maß

für den Einfluß der während der Messung langsam fortschreitenden Oxydation. Es wurden keinerlei Anzeichen einer Verschiebung der Nullstelle bei höheren Temperaturen gefunden[1]).

Fig. 8 zeigt weiter die Ergebnisse einiger Messungen, die die Drehung in Abhängigkeit von der Feldstärke bei verschiedenen Temperaturen betrafen. Es zeigte sich in Analogie zum Verhalten der Magnetisierung die Erscheinung, daß bei höheren Temperaturen die Sättigung nicht nur niedriger ist, sondern auch früher erreicht wird.

Weiterhin zeigt Fig. 9 den Abfall der Drehung mit steigender Temperatur für zwei verschiedene Wellenlängen. Bei diesen Kurven ist die auffallende Ähnlichkeit mit dem Verlauf der Magnetisierung besonders bemerkenswert[2]). Einem erst langsamen, dann immer steileren Abfall folgt ein flacher Auslauf am Curiepunkt. Die Parallelität zwischen der Fig. 9 und der erwähnten Weissschen Kurve ist befriedigend. In guter Übereinstimmung befinden sich diese Messungen auch mit denen, die Martin[3]) an ferromagnetischen Verbindungen gemacht hat. Daß die Oxydhaut auf der Nickeloberfläche, auf die sich die Kurven Fig. 9 beziehen, einen wesentlichen Einfluß auf die Form dieser Kurven gehabt haben sollte, ist nicht wahrscheinlich, da ja auch zum Beispiel bei den Rotationsdispersionskurven zwar der Betrag der Drehung, nicht aber ihr Verlauf wesentlich geändert wird.

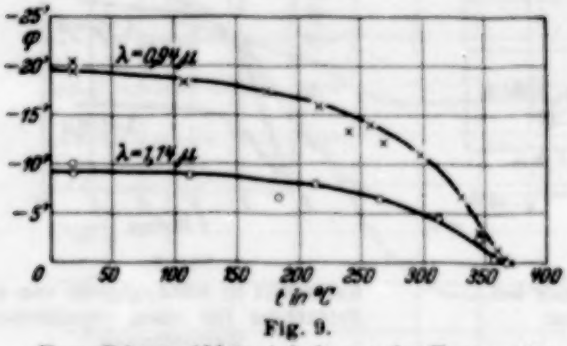


Fig. 9.
Kerreffekt in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei verschiedene Wellenlängen.
$i = 8$ Amp.

In einem gewissen Gegensatz zu Fig. 9 stehen die Messungen von Hirsch[4]), die an dünnen, auf Platin galvanoplastisch niedergeschlagenen Schichten gemacht wurden und die bei Temperaturen über 300° ein aus-

[1]) Doch muß hierzu gesagt werden, daß die Meßgenauigkeit nicht groß genug war, um eine Verschiebung, wie sie sich aus der Größe des Weissschen Inneren Feldes berechnet, ausschließen zu können. Nimmt man das Innere Feld mit $6{,}35 \cdot 10^6$ Gauß an, so ergäbe sich eine Frequenzänderung von $\Delta\nu = 0{,}083 \cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die Messungen zeigten nur, daß eine solche Verschiebung, wenn überhaupt vorhanden, so jedenfalls kleiner ist als $0{,}1 \cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

[2]) Vgl. z. B. P. Weiss et G. Foëx, Le Magnétisme, Collection Armand Colin, Paris 1926, S. 116.

[3]) P. Martin, Ann. d. Phys. **39**, 625, 1912.

[4]) E. Hirsch, Wied. Ann. **48**, 446, 1893.

gesprochen plötzliches Absinken der Drehung zeigen. Die Drehung wird Null oberhalb 330°. Offenbar ist dieser Unterschied zu erklären aus der Verwendung extrem dünner Schichten bei Hirsch, denn für diese tritt ein Einfluß der Temperatur auf die Magnetisierung erst dann ein, wenn die Suszeptibilität nicht mehr groß ist gegen $1/4\pi$.

β) Faradayeffekt. Zur Messung des Faradayeffektes wurde durch Sublimation im Vakuum auf einem Deckgläschen ein ziemlich kräftiger Nickelniederschlag erzeugt. Fig. 10 zeigt die Rotationsdispersion dieser Schicht. Die Messung ergab im ganzen einen ähnlichen Verlauf der Drehung wie beim Kerreffekt, nur mit umgekehrtem Vorzeichen. Doch lag die Nullstelle hierbei bei $\nu = 3 \cdot 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$ ($\lambda = 1\ \mu$). Es bestätigt sich also auch für Nickel die von Ingersoll[1]) an Eisen gefundene Umkehr des Drehungssinnes bei sonst gleichartigem Verlauf wie im Kerreffekt. Fig. 11 zeigt

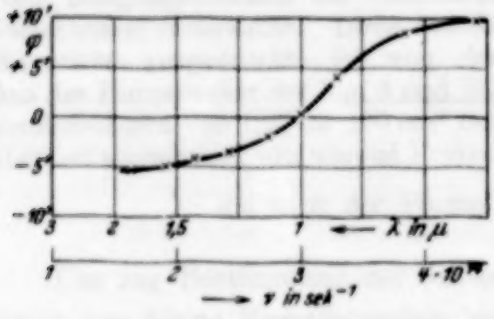


Fig. 10.
Rotationsdispersion des Faradayeffektes bei Zimmertemperatur.

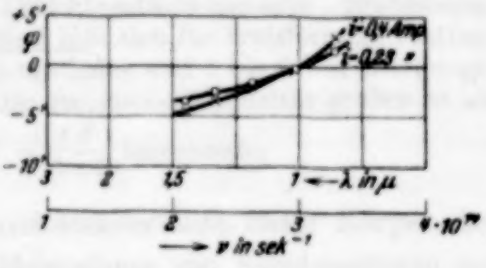


Fig. 11.
Rotationsdispersion des Faradayeffektes für zwei Magnetisierungsstromstärken.

zwei Dispersionskurven des Faradayeffektes für verschiedene Stärke des magnetisierenden Stromes. Die Kurven gehen beide an der gleichen Stelle durch Null. Weitere Messungen des Faradayeffektes, insbesondere Messungen bei erhöhter Temperatur, wurden nicht ausgeführt, weil Vorversuche starke Veränderungen der Schicht während der Messung ergeben hatten.

C. Zusammenfassung.

1. Es wurden Messungen des Kerreffektes an Nickel gemacht, und zwar im ultraroten Spektralgebiet und in Abhängigkeit von der Wellenlänge, der Feldstärke und der Temperatur. Die Lage der Nullstelle bei 1,5 μ erwies sich innerhalb der Meßgenauigkeit als unabhängig von Temperatur und Feldstärke. Der Verlauf der Drehung erscheint weitgehend proportional der Magnetisierung.

---

[1]) L. R. Ingersoll, Phil. Mag. (6); **18**, 74, 1909.

2. Es wurden Messungen des Faradayeffektes an einer dünnen Nickelschicht gemacht für verschiedene Wellenlängen und bei verschiedenen Feldstärken. Es ergab sich für den Faradayeffekt ein im ganzen ähnlicher Verlauf der Rotationsdispersion wie beim Kerreffekt, aber mit entgegengesetztem Drehungssinn.

Am Schluß meiner Arbeit möchte ich Herrn Prof. Dr. Gerlach meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anteilnahme und rege Förderung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ; ebenso Herrn Dr. Schütz, dem die Anregung zu dieser Arbeit zu danken ist, und der mir immer wieder mit Rat und Tat zur Seite stand. Ganz besonderer Dank gebührt der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung der notwendigen Apparate.

(Mitteilung aus dem Institut für Allgemeine Elektrotechnik der Technischen Hochschule Dresden.)

Experimentelle Bestimmung der Randkorrektur für Plattenkondensatoren verhältnismäßig kleinen Durchmessers und großer Dicke.

Von **F. Keller** und **W. R. Lehmann** in Dresden.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Juli 1933.)

Es wird die durch Streuung der Feldlinien am Rande der Belegungen von Plattenkondensatoren verursachte Vergrößerung der Kapazität in Abhängigkeit vom Belegungsabstand bei verschieden großen Belegungsflächen für einige Dielektriken untersucht. Diese Randkorrektur, in Prozenten der gemessenen Kapazität ausgedrückt, ist von der Dielektrizitätskonstante unabhängig. Aus der Kurvenschar der Fig. 4 und Tabelle 1 läßt sich für kreisförmige Plattenkondensatoren von 1,77 bis 100 cm² Belegungsfläche und 1 bis 6 mm Belegungsabstand entnehmen, um wieviel Prozent die gemessene Kapazität größer ist als die nach der Formel $C = \frac{\varepsilon F}{4\pi d}$ berechnete.

Um zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstante fester Körper, bei denen nur kleine Versuchsproben zur Herstellung von Kondensatoren zur Verfügung standen, die erforderlichen experimentellen Unterlagen zu bekommen, wurde die durch die Streuung der Feldlinien am Rande der Belegungen bedingte Vergrößerung der Kapazität in Abhängigkeit vom Belegungsabstand, der Fläche der Belegungen und der Dielektrizitätskonstante untersucht, weil die rechnerische Ermittlung bei den in Frage kommenden Abmessungen sehr schwierig ist. Als Randkorrektur wurde dabei diejenige Korrrektur angesehen, die an der mit der Formel $C = \frac{\varepsilon F}{4\pi d}$ berechneten Kapazitätsgröße angebracht werden muß, um die wahre Kapazität zu erhalten.

Als Dielektriken wurden Hartgummi, Spiegelglas und ein optisches Glas besonders großer Dielektrizitätskonstante, das uns in freundlicher Weise von der Firma Schott, Jena, zur Verfügung gestellt wurde, untersucht. Zur Bestimmung des Einflusses der Dielektrizitätskonstante auf die Randkorrektur wurden aus diesen Materialien Scheiben von 25 mm Durchmesser und 1 bis 6 mm Dicke hergestellt, die auf beiden Seiten mit kreisförmigen Belegungen versehen wurden. Die eine Belegung hatte einen

Durchmesser von 25 mm, die andere konzentrisch angebrachte von 15 mm. Auf die Glasscheiben wurden die Belegungen durch Kathodenzerstäubung von Kupfer gebracht, auf die Hartgummischeiben durch sorgfältiges Aufkleben dünner Aluminiumfolie mit stark verdünnter Schellacklösung. Die Kapazität der auf diese Weise hergestellten Kondensatoren wurde nach der Überlagerungsmethode bei etwa $1 \cdot 10^6$ Hertz gemessen.

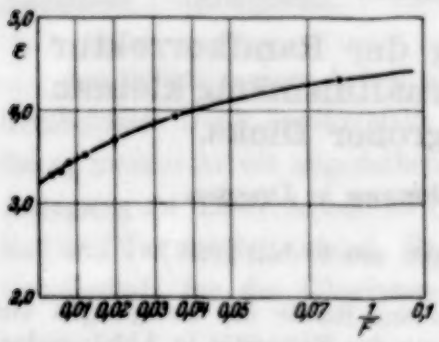


Fig. 1.
Extrapolation der Dielektrizitätskonstante von Hartgummi aus verschieden großen Flächen (Dicke $d = 5{,}9$ mm).

Die zur Berechnung der Kapazität ohne Randkorrektur nötigen Werte der Dielektrizitätskonstanten von Hartgummi und Spiegelglas wurden dadurch ermittelt, daß die Kapazität einer Anzahl von Plattenkondensatoren mit kreisförmigen Belegungen von 1,5 bis 18 cm Durchmesser nach der Überlagerungsmethode gemessen und daraus der Wert für ε durch Extrapolation auf unendlich große Flächen bestimmt wurde (Fig. 1). Für Spiegelglas ergab sich auf diese Weise $\varepsilon = 7{,}7$, für Hartgummi $\varepsilon = 3{,}2$. Der Wert für ε für das optische Glas wurde von Schott mit $\varepsilon = 12{,}5$ angegeben.

Tabelle 1.

Plattendicke mm	Korrektur in Prozent des gemessenen Kapazitätswertes für Flächen von cm²					
	1,77	5,0	10	20	40	100
1	10,0	8,0	6,5	4,5	2,4	1,6
2	19,0	15,2	11,6	8,0	4,6	2,7
3	27,1	21,9	16,3	11,2	6,8	3,8
4	33,9	27,6	20,2	14,1	8,9	4,8
5	39,8	32,5	23,2	16,6	10,5	5,7
6	44,9	36,7	26,4	18,8	11,9	6,6

Fig. 2 zeigt die Abhängigkeit der Randkorrektur von der Dicke des Dielektrikums für eine Belegungsfläche von 1,77 cm² (Durchmesser = 1,5 cm) für diese Materialien. Danach scheint die in Prozenten ausgedrückte Randkorrektur von ε unabhängig zu sein. Diese Unabhängigkeit besteht, wenn sämtliche Streulinien im Dielektrikum verlaufen. Es folgt also aus der gemessenen Unabhängigkeit, daß der Einfluß der in Fig. 3 gestrichelt gezeichneten Streulinien auf die Randkorrektur innerhalb der Fehlergrenzen liegt.

Ein festes Dielektrikum mit der Dielektrizitätskonstante $\varepsilon > 12{,}5$ stand in Plattenform nicht zur Verfügung. Trotzdem sollte für ein größeres Bereich von ε die Randkorrektur untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde aus feingepulvertem PbO eine Scheibe von 25 mm Durchmesser und etwa 3 mm Dicke bei ~ 5000 Atm. gepreßt. Diese Scheibe wurde plangeschliffen, durch Kathodenzerstäubung mit Kupferbelegungen versehen und die Kapazität gemessen. Die Dielektrizitätskonstante wurde durch

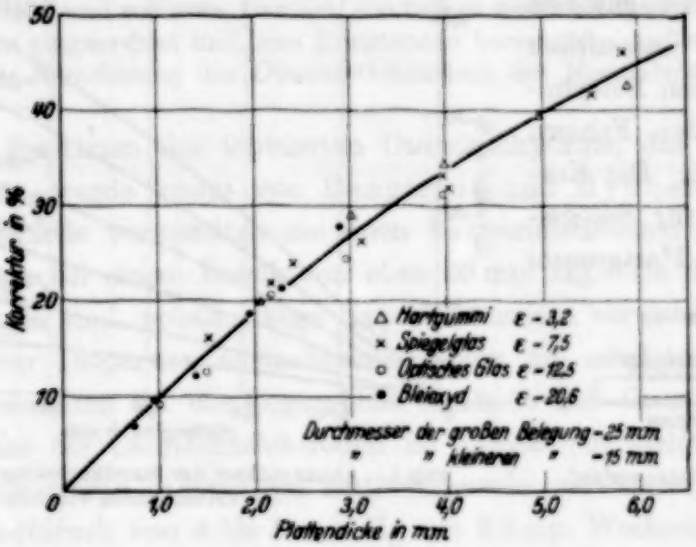


Fig. 2. Abhängigkeit der Randkorrektur von der Dicke.

Extrapolation auf die Dicke Null bestimmt, indem die Kapazität des Preßlings bei verschiedenen Dicken gemessen wurde. Die Festigkeit des Preßlings war so groß, daß er sich bis auf eine Dicke von 0,7 mm abschleifen ließ. Als Dielektrizitätskonstante ergab sich der Wert 20,6. Die Randkorrektur für diesen Kondensator deckt sich mit den Werten der Fig. 2.

Die Größe der Randkorrektur in Abhängigkeit von der Dicke für größere Belegungsflächen ist aus der Tabelle und der Fig. 4 ersichtlich. Die Kurven der Fig. 4 wurden folgendermaßen ermittelt: Auf Glas- und Hartgummiplatten verschiedener Dicke wurden Belegungen verschiedener Größe aus Aluminiumfolie durch Aufkleben mit verdünnter Schellacklösung aufgebracht und die Korrektur bestimmt. Man erhielt so eine Kurvenschar, die die Abweichung als Funktion der Fläche bei einzelnen Dicken darstellt. Aus dieser Kurvenschar wurde die Randkorrektur in Abhängigkeit von der Dicke für verschiedene Flächen entnommen.

Der Unterschied des Kapazitätswertes zwischen aufgestäubter und aufgeklebter Belegung ist so gering, daß er vernachlässigt werden konnte. Der Durchmesser der größeren Belegung, die bei allen Messungen geerdet

war, war stets 1 cm größer als der der anderen Belegung, was genügte, denn Kapazitätsmessungen an Kondensatoren mit einer Belegung von 25 mm und der anderen mit 15 mm Durchmesser ergaben die gleichen Werte wie bei Kondensatoren mit einer Belegung von 150 mm und der anderen mit 15 mm Durchmesser. Gleich groß wurden die beiden Kondensatoren deshalb in keinem Falle gemacht, weil dabei die Gefahr bestand, daß die beiden Belegungen gegeneinander verschoben gewesen wären, was namentlich bei den kleinen Belegungen zu großen Fehlern geführt hätte. Die Korrekturwerte für Spiegelglas und Hartgummi

Fig. 3. Streulinienverlauf.

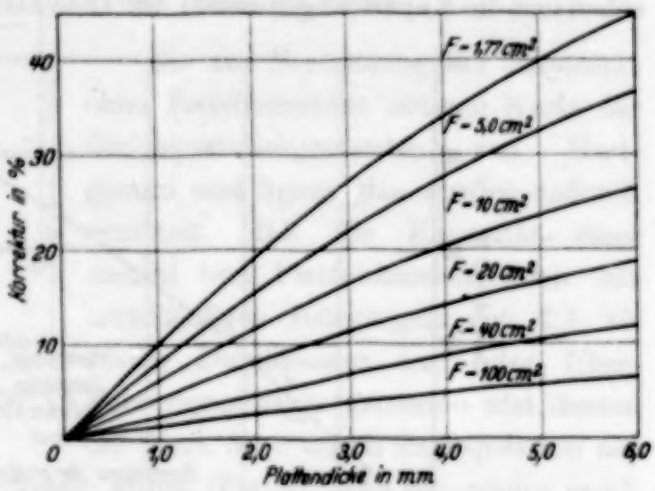


Fig. 4. Abhängigkeit der Randkorrektur von der Dicke für verschiedene Flächen.

decken sich auch bei größeren Belegungen, so daß die durch die Kurven der Fig. 4 dargestellten Randkorrekturen ebenso wie bei Fig. 2 von ε innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig zu sein scheinen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Güntherschulze sind wir für das jederzeit fördernde Interesse an dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Überlassung von Apparaten.

Eine Untersuchung über das Bandenspektrum des ionisierten Cadmiumhydrids.

Von **Erik Svensson** und **Folke Tyrén** in Stockholm.

(Eingegangen am 12. Juli 1933.)

Das Bandenspektrum des Cd^+H ist in größerer Dispersion ausführlicher untersucht worden, und mehrere Banden, die früher nicht analysiert sind, wurden in das System eingeordnet und ihre Konstanten berechnet. Außerdem wurde eine annähernde Berechnung der Dissoziationsarbeit des Normalzustandes geliefert.

Das Spektrum des ionisierten Cadmiumhydrids, das ein $^1\Sigma^* \rightarrow {}^1\Sigma$-System ist, wurde zuerst von Bengtsson und Rydberg[1]) untersucht. Als Lichtquelle verwandten sie einen Vakuumlichtbogen in Wasserstoffatmosphäre bei einem Druck von etwa 30 mm Hg. Da die Banden sehr lichtschwach sind, müssen lange Expositionszeiten verwendet werden, um bei höherer Dispersion ausmeßbare Platten zu erhalten. Für längere Expositionszeiten ist die angegebene Methode auf Grund des schnellen Verbrauchs der Cadmiumelektroden im Lichtbogen nicht geeignet. Als Lichtquelle wurde diesmal ein Entladungsrohr verwendet, das bei einem Wasserstoffdruck von 4 bis 5 mm Hg mit 2 Amp. Wechselstrom betrieben wurde. Für die entfernteren Gebiete in Ultraviolett zeigte es sich vorteilhaft, Schumannplatten zu verwenden. Nach einer Exposi:ionszeit von etwa 12 Stunden wurden die Banden im Gebiete λ 2200 bis 2700 Å eines 6,5 m-Konkavgitters erster Ordnung (Dispersion 1,97 Å/mm) gut meßbar erhalten. Eine Isotopieaufspaltung konnte bei dieser Dispersion nicht beobachtet werden. In dem lichtstärkeren System $^2\Sigma^* \rightarrow {}^2\Sigma$, dem neutralen CdH-Molekül[2]) angehörend, wo die Aufnahme in der zweiten und dritten Ordnung ausgeführt werden konnte, ist ein deutlicher Isotopieeffekt bestätigt. Ein ausführlicher Bericht hierüber wird in einer bald erscheinenden Arbeit gegeben werden.

Die vorliegende Untersuchung beabsichtigt umfassendere und genauere Messungen und Konstantenberechnungen des Spektrums des ionisierten Moleküls zu liefern.

Tabelle 1 gibt die Frequenzen der Kanten sämtlicher analysierten Banden. Von den ausgemessenen Banden wurden nur diejenigen mitgenommen, die notwendig waren, um Kenntnis von den Rotations- und

---

[1]) E. Bengtsson u. R. Rydberg, ZS. f. Phys. **57**, 648, 1929.
[2]) E. Svensson, Nature, 7. Januar 1933.

Tabelle 1.

v'' \ v'	0	1	2	3
0	42 705,1	43 937,2	45 154,6	—
1	41 008,0	—	43 454,9	44 652,7
2	39 387,7	40 618,0	—	—
3	37 847,6	39 075,8	40 288,5	—
4	—	37 617,4	38 827,2	—
5	—	—	37 456,8	—

Tabelle 2.

	λ 2341 0 → 0		λ 2438 0 → 1		λ 2538 0 → 2	
J	P	R	P	R	P	R
0	—	42692,1•	—	40987,1•	—	39363,8•
1	42671,2	698,6•	40967,8	995,2•	—	371,7•
2	654,3	702,6•	954,2	41001,8•	39329,9•	378,1•
3	637,6	705,1•	938,6	005,8•	315,4•	382,9•
4	618,8	705,1•	920,5	008,0•	297,5•	386,0•
5	597,6	702,6•	901,6	008,0•	281,4•	387,7•
6	574,3	698,6•	880,9	005,8•	263,4	387,7•
7	548,4	692,1•	857,8	001,8•	242,6	386,0•
8	520,5	682,8	832,8	40995,2•	220,5	382,9•
9	490,3	671,2	806,0	987,1•	197,2	378,1•
10	457,7	657,4	777,2	976,9	172,0	371,7•
11	423,0	641,0	746,4	964,6	145,9	363,8•
12	385,9	622,4	714,1	950,2	117,7	354,1
13	346,4	601,0	679,6	933,9	088,4	342,9
14	305,2	577,5	643,4	915,3	057,2	329,9
15	261,4	551,6	605,4	895,3	025,2	315,4
16	215,5	523,3	565,4	873,0	38991,2	299,3
17	167,3	492,8	523,8	848,8	956,0	281,4•
18	117,1	459,5	480,3	822,3	919,6	262,0
19	064,5	423,7	435,0	793,8	881,4	240,7
20	009,6	385,9	387,9	763,5	841,7	217,9
21	41953,2	346,4	338,9	731,0	801,6	193,8
22	894,1	303,2	288,5	696,8	759,6	167,7
23	833,4	257,8	235,9	660,4	715,9	140,4
24	770,0	210,4	181,8	621,9	671,1•	111,3
25	704,9	160,7	126,0	582,3	624,8	086,6
26	637,8	108,5	068,7	539,4	577,4•	048,1
27	569,2	054,3	009,9	495,2	529,0	015,1
28	497,1	41997,6	39949,4	450,3•	479,0	
29	424,1	938,9	887,1	401,6	428,7	
30	349,1	877,1	823,7	352,1	375,2•	
31	272,0	814,2	758,8•	300,7	321,7	
32	193,5	748,5	693,1	247,1		
33	113,0	680,5	624,2	192,4		
34		609,6	558,7	135,6		
35		538,9				
36		462,8				

• = überlagerte Linien.

Tabelle 3.

	λ 2461 1 → 2		λ 2559 1 → 3		λ 2481 2 → 3	
J	*P*	*R*	*P*	*R*	*P*	*R*
0	—	—	—	39048,1*	—	40265,1*
1	40577,1	40603,3*	39027,9	056,0	—	273,2*
2	565,4*	609,6*	015,1*	062,7	40232,1*	279,7*
3	549,8	614,8*	002,0	068,0	221,4*	284,6*
4	533,2	618,0*	38987,1	071,9	205,2*	288,5*
5	514,9	618,0*	971,1	074,1*	187,4	288,5*
6	495,2	618,0*	953,5	075,8*	169,3	288,5*
7	473,9	614,8*	934,5	075,8*	149,5	288,5*
8	450,3	609,6*	914,8	074,1*	128,1*	284,6*
9	425,8	603,3*	893,3	071,1	105,2*	279,7*
10	399,0	594,7	870,6	066,7	081,1	273,2*
11	370,8	584,8	846,7	060,7	054,9	265,1*
12	341,0	573,0	821,9	053,8	027,8	256,0
13	309,6	559,3	795,1*	045,2	000,1*	244,5
14	276,3	543,7	767,8	035,1	39969,4	232,1
15	241,8	526,6	739,1	023,8	937,9	218,0
16	205,2	507,7	708,9	011,3	905,4	202,0
17	167,2	486,7	677,9	38996,9	871,7	184,8
18	128,1	464,3	654,4	981,6	836,4	167,2*
19	086,9	439,9	612,1	964,6	799,6	146,0
20	044,3	413,6	577,4*	946,6	762,1	123,9
21	000,1	386,0	541,9	927,0	722,6	100,6
22	39954,9	356,5	504,8*	905,9	682,7	076,1
23	908,0	325,2	466,7	884,2	640,9	050,4
24	859,8	292,2	428,7*	860,7	598,2*	023,2
25	809,9	258,0*	388,7	836,4	554,5	39993,9
26	758,8*	221,4	348,0	809,9*	509,9	964,6
27	706,7	184,8	305,5	784,1	462,2	934,6
28	652,8	144,0	264,3	756,0	417,5	902,2
29	598,2	105,2		726,9	369,4	
30	541,5	061,0		696,8	321,6	
31	484,3	018,2		665,6	272,0	
32	426,4	39972,0		633,7	220,5*	
33	366,5	924,9			167,7*	
34	306,1				115,4	

Tabelle 4.

	λ 2574 2 → 4		λ 2668 2 → 5		λ 2239 3 → 1	
J	*P*	*R*	*P*	*R*	*P*	*R*
0	—	38795,1*	—	—	—	—
1	—	802,8*	—	37407,3*	—	—
2	38763,8*	809,9*	—	417,3*	—	—
3	751,1*	815,6*	37361,2	424,1*	44590,1	44652,7*
4	737,4*	820,2	348,8	433,3	572,4*	652,7*

* = überlagerte Linien.

J	P	R	P	R	P	R
5	38 722,3*	38 823,8	37 339,0*	37 440,2*	44 549,5	44 648,7
6	706,4*	826,2*	323,9	444,1*	525,2	643,1
7	689,2	827,2*	310,0	448,1*	499,3	635,1
8	671,1	827,2*	294,9	451,4*	469,7	623,2
9	651,8	826,2*	279,2	453,6*	439,3	609,5*
10	631,7	823,8*	263,8	455,7*	405,3	593,7
11	610,1	820,2*	246,7	456,8*	368,0	575,1
12	588,0	815,6*	229,1	456,8*	329,7	553,4*
13	564,7	809,9*	211,6	456,8*	288,9	529,9
14	540,3	802,8*	193,0	455,7*	246,5	504,0
15	515,2	795,1	174,8	453,7	201,2	474,9
16	488,6	785,6	155,3	451,4	152,9	443,4
17	462,3	775,3	135,6	448,1*	102,2	410,0
18	433,7	763,8*	112,6	444,1*	050,0*	374,0
19	405,2	751,1*	093,8	440,2	43 996,1	334,0*
20	375,2	737,4*	073,6	435,1		393,5
21	345,2	722,3*	051,8	430,1		250,1
22	314,4	706,4		424,1*		204,7
23	282,6	691,4		417,3*		
24	249,9	675,7		407,3*		
25	216,7	655,4		395,1		
26	182,9	636,4		382,0*		
27	148,2	618,8				
28	113,4					
29	078,0					
30	042,3					
31	006,6					

* = überlagerte Linien.

Tabelle 5.

$R(J) - P(J) = F'(J+1) - F'(J-1) = \Delta F'(J)$

J	$v^1 = 0$	$v^1 = 1$	$v^1 = 2$	$v^1 = 3$
1	27,3	26,2		
2	48,2	44,2	46,1	
3	67,4	65,5	63,3	62,6
4	86,3	84,8	82,8	80,3
5	105,9	103,1	101,3	99,2
6	124,5	122,6	119,8	117,9
7	143,6	141,2	138,0	135,8
8	162,4	159,3	156,4	153,5
9	181,0	177,5	174,4	170,2
10	199,7	195,9	192,1	188,4
11	218,0	214,0	210,1	207,1
12	236,3	232,0	227,9	223,7
13	254,4	249,8	245,2	241,0
14	272,4	267,3	262,6	257,5
15	290,1	284,8	279,9	273,7
16	307,8	302,4	296,6	290,5
17	325,3	319,1	313,0	307,8
18	342,3	336,2	330,4	324,0
19	359,1	352,8	346,2	337,9
20	376,0	369,3	361,8	

J	$v^{\mathrm{I}}=0$	$v^{\mathrm{I}}=1$	$v^{\mathrm{I}}=2$	$v^{\mathrm{I}}=3$
21	392,2	385,5	377,8	
22	408,3	401,4	392,7	
23	424,5	417,3	409,1	
24	440,2	432,2	425,4	
25	455,8	447,9	439,0	
26	470,7	462,3	454,1	
27	485,3	478,4	470,5	
28	500,7	491,4	484,7	
29	514,6	507,0		
30	528,3	519,5		
31	542,1	533,9		
32	555,0	545,6		
33	567,9	558,4		
34	576,9			

Tabelle 6.

$$R(J-1)-P(J+1)=F''(J+1)-F''(J-1)=\Delta F''(J)$$

J	$v^{\mathrm{II}}=0$	$v^{\mathrm{II}}=1$	$v^{\mathrm{II}}=2$	$v^{\mathrm{II}}=3$	$v^{\mathrm{II}}=4$	$v^{\mathrm{II}}=5$
1	37,8	32,9			31,3	
2	61,0	56,6		52,9	51,7	46,1
3	83,8	81,3		75,0	72,5	68,5
4	107,5	104,2	100,7	97,0	93,2	85,1
5	130,8	127,1	122,7	118,5	113,8	109,4
6	154,1	150,2	144,6	139,3	134,6	130,2
7	178,1	173,0	167,4	160,7	155,2	149,2
8	201,8	195,8	188,9	182,2	175,6	168,9
9	225,1	218,0	210,2	203,5	195,6	187,6
10	248,3	240,7	232,3	224,6	216,1	206,9
11	271,6	262,8	253,9	244,8	235,8	226,6
12	294,6	285,0	275,3	265,6	255,4	245,2
13	317,2	306,8	296,8	286,0	275,3	263,8
14	339,6	328,5	317,6	306,3	294,7	282,0
15	362,0	349,9	338,6	326,4	314,2	300,4
16	384,4	371,5	359,4	345,9	332,8	318,0
17	406,2	392,7	379,6	365,8	351,9	338,8
18	428,3	413,8	399,9	384,8	370,1	354,3
19	449,9	434,4	420,1	404,6	388,6	370,5
20	470,6	454,9	439,4	423,0	405,9	388,4
21	491,8	475,0	458,5	441,5	423,0	
22	513,0	495,1	477,9	460,0	439,7	
23	533,2	515,0	496,6	477,5	456,5	
24	552,9	534,4	515,4	495,7	474,7	
25	572,6	553,2	533,6	513,0	492,8	
26	591,5	572,4	551,4	529,5	507,2	
27	611,5	590,0	568,8	547,1	523,0	
28	630,2	608,1	586,5	565,2	540,8	
29	648,5	626,6	602,5	580,6		
30	666,9	642,8	620,9			
31	683,6	659,0	634,6			
32	701,3	676,5	651,7			
33		688,4	665,9			

Tabelle 7.

v'	T	$\Delta G'$	B_v'	$-D_v'$	F_v'
0	42 680,6		4,813	0,000 29	$5{,}83 \cdot 10^{-8}$
1	43 915,1	1234,6	4,721	0,000 28	6,67
2	45 133,4	1218,3	4,644	0,000 30	9,67
3	46 333,2	1199,8	4,554	0,000 30	10,5

v''	$\Delta G''$	B_v''	$-D_v''$	F_v''
0		5,978	0,000 30	$7{,}25 \cdot 10^{-8}$
1	1700,7	5,783	0,000 30	6,33
2	1626,0	5,600	0,000 32	10,00
3	1550,3	5,412	0,000 33	8,33
4	1470,8	5,208	0,000 33	9,83
5	1391,1	4,999	0,000 33	9,83

Tabelle 8.

	B_e	α_e	$-D_e$	$r_e 10^8$	ω_e	$\omega_e x_e$
$'\Sigma$	6,070	0,187	0,000 29	1,664	1775	37,3
$'\Sigma^*$	4,851	0,082	0,000 28	1,861	1252	8,6

Kernschwingungszuständen zu erhalten. Die Untersuchung hat im großen und ganzen die vorhergehende, von Bengtsson und Rydberg ausgeführte Analyse bestätigt. Die Abweichungen der Messungsergebnisse sind auf die geringe Dispersion (Hilger C und für die lichtschwächsten Kanten Hilger E 31), die ihnen zur Verfügung stand, zurückzuführen. Da aber die Emissionsbedingungen in einem Lichtbogen nicht mit denjenigen eines Entladungsrohres ganz identisch sind, können einige sichere Aussagen nicht gemacht werden betreffend des Vorhandenseins der von Bengtsson und Rydberg angegebenen Kanten der Kernschwingungsquanten $v' = 4; 5$ oder $v'' = 6; 7$, die in unserer Aufnahme mit Konkavgitter und Quarzspektrographen nicht entdeckt werden konnten. Was schließlich die von ihnen angegebene Kante λ 2674,9 betrifft, die dem Übergange $3 \rightarrow 6$ zugeschrieben wurde, so ist diese wahrscheinlich auf einen P-Zweig, dem Übergange $2 \rightarrow 5$ λ 2569 angehörend, zurückzuführen.

Das Ergebnis der Serienanalyse ist in den Tabellen 2 bis 4 mitgeteilt. Die Intensität der P- und R-Zweige ist innerhalb jeder Bande etwa dieselbe, und die verschiedenen Linien innerhalb der Bande zeigen einen regelmäßigen Intensitätsverlauf.

In den Tabellen 5 und 6 sind die aus den Serien berechneten Rotationsdifferenzen angegeben. Die Werte sind die Mittelwerte der Kombinationen

der entsprechenden Banden. Die aus diesen Differenzen berechneten Bandenkonstanten sind in den Tabellen 7 und 8 dargestellt.

Die Berechnung der Dissoziationsarbeit muß in diesem Falle als ziemlich unsicher betrachtet werden, weil wir die Kernschwingungsdifferenzen nicht genügend kennen. Für den Normalzustand mußten außer den fünf bekannten Kernschwingungsdifferenzen noch etwa zehn neue extrapoliert werden, bevor die Dissoziationsgrenze erreicht werden konnte. Für den erregten Zustand, wo nur drei Kernschwingungsdifferenzen bekannt sind, würde die Berechnung allzu unsicher werden, weshalb wir in diesem Fall darauf verzichten. Als annähernder Wert der Dissoziationsarbeit ist für den Normalzustand $2{,}0 \pm 0{,}1$ Volt erhalten, was ziemlich gut mit dem Werte von Bengtsson und Rydberg, 1,9 Volt, übereinstimmt.

Wenn angenommen wird, daß die Dissoziationsgrenze des Normalzustandes $^1\Sigma$ dem Grundterm Cd(^2S) des Atomions entspricht, so kann also mit Hilfe bisher bekannter Ergebnisse nicht gesagt werden, ob bei $^1\Sigma^*$ eine Dissoziation in Cd (^2P) oder $^2D'$ stattfindet.

Herrn Prof. E. Hulthén sind wir für viele wertvolle Ratschläge und für sein förderndes Interesse während der Arbeit großen Dank schuldig.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Juni 1933.

Neutronen und magnetische Kernmomente.

Von **B. Venkatesachar** und **T. S. Subbaraya** in Bangalore (Indien).

(Eingegangen am 20. Juni 1933.)

Wir haben gezeigt[1]), daß der beobachtete Kernspin und der Bau des häufigsten Isotops jedes Elements in Übereinstimmung mit der Erfahrung unter Zugrundelegung der folgenden Annahmen vorausgesagt werden können: daß der Atomkern bis auf ein Proton im Falle der Kerne mit ungerader Ordnungszahl nur aus α-Teilchen und Neutronen besteht; daß die Neutronen Spin und Bahnmoment besitzen und wie die Außenelektronen in Schalen angeordnet sind. Nach diesen Annahmen sind für gerade Z jeweils $Z/2$ α-Teilchen und $N-2Z$ Neutronen vorhanden, für ungerade Z sind es $(Z-1)/2$ α-Teilchen, $N-2Z+1$ Neutronen und 1 Proton, wobei Z die Ordnungszahl und N die relative Kernmasse bedeuten. Der eine von uns[2]) hat auch gezeigt, daß diese Hypothese das Verhältnis der beobachteten $g(I)$-Faktoren für gewisse Kerne zu erklären imstande ist. Vor kurzem hat Goudsmit[3]) eine Reihe von $g(I)$-Faktoren und magnetischen Kernmomenten unter Benutzung einer verbesserten Formel berechnet und zusammengestellt. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit festzustellen, ob unsere Hypothese die beobachteten magnetischen Kernmomente richtig wiedergibt. Da das magnetische Moment des Neutrons unbekannt ist, sind wir auf induktivem Wege vorgegangen und haben seinen Wert aus experimentellen Daten abgeleitet. Unter der Annahme, daß das Neutron dasselbe Verhältnis von magnetischem Spin- und Bahnmoment hat wie das Elektron, kann das aus einer gegebenen Reihe von Neutronen-l- und s-Werten sich ergebende magnetische Moment in Einheiten des magnetischen Moments des Neutrons mit Hilfe der Landéschen g-Formel berechnet werden. Für den Fall der Elemente mit gerader Ordnungszahl, bei denen keine Komplikation durch das einzelne Proton entsteht, haben wir eine Reihe von Neutronen-l- und s-Werten so gewählt, daß ihre Resultierende den beobachteten Spinwert liefert, und haben dann zugesehen, ob das Verhältnis der berechneten magnetischen Momente

---

[1]) B. Venkatesachar u. T. S. Subbaraya, Current Science **1**, 120, 1932.
[2]) Ebenda **1**, 232, 1933.
[3]) S. Goudsmit, Phys. Rev. **43**, 636, 1933.

mit dem beobachteten Verhältnis übereinstimmt. Es fand sich eine gute Übereinstimmung. Da das berechnete magnetische Moment in Einheiten des magnetischen Neutronenmomentes gegeben ist, während es als Vielfaches eines Protonenmomentes beobachtet wird, wird uns der Vergleich von berechnetem und beobachtetem Wert in jedem einzelnen Falle instand setzen, das Moment des Neutrons durch das des Protons auszudrücken. Es zeigt sich, daß das erstere die Hälfte des letzteren beträgt. Jetzt können wir Kerne mit ungeradem Z nehmen und dadurch, daß wir eine Reihe von Neutronen-l- und s-Werten so wählen, daß sie zusammen mit dem Spin des Protons zum beobachteten Kernspin führen, das gesamte magnetische Moment des Kerns berechnen. Die folgende Tabelle zeigt die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten.

Tabelle 1.

Kern	Beobachteter Spin	Resultierende l- und s-Werte der Neutronen	Berechnetes magnetisches Moment der Neutronenkonfiguration	Magnetisches Moment des Protons	Gesamtes berechnetes magnetisches Kernmoment	Magnetisches Kernmoment nach Goudsmit	Entsprechende Neutronenkonfiguration
Cd_{111} [1])	$^1/_2$	$^4P_{1/2}$	1,33	—	1,33	1,33	$3p^2 4s$
Cd_{113} [1])	$^1/_2$	$^4P_{1/2}$	1,33	—	1,33	1,33	$3p^4 4s$
Hg_{199} [1])	$^1/_2$	$^2S_{1/2}$	1	—	1	1,1	$4d^2 5s$
Hg_{201} [1])	$^3/_2$	$^2D_{3/2}$	0,4	—	0,4	0,41	$4d^5$
Pb_{207} [1])	$^1/_2$	$^4P_{1/2}$	1,33	—	1,33	1,20	$4d^5 5s^2$
Cu_{63}	$^3/_2$	$^7D_1$	1,5	1	2,5	2,5	$2p^3 3p^2 d$
Cu_{65}	$^3/_2$	$^7D_1$	1,5	1	2,5	2,5	$2p^3 3p^2 d$
Ga_{69}	$^3/_2$	$^3S_1$	1	1	2	2,01	$2p^3 3s$
Ga_{71}	$^3/_2$	$^7D_1$	1,5	1	2,5	2,55	$2p^3 3p^2 d$
As_{75}	$^3/_2$	$^5P_2$	1,83	— 1	0,83	0,9	$2p^3 3s^2 p$
Rb_{85}	$^5/_2$	$^5G_2$	0,33	1	1,33	1,3	$2p^3 3s^2 p^2 d$
Rb_{87}	$^5/_2$	$^5P_2$	1,83	1	2,83	3,0	$2p^3 3s^2 p^5$
Sb_{121}	$^5/_2$	$^5P_2$	1,83	1	2,83	2,7	$3p^3 4s^2 p^3$
Sb_{123}	$^7/_2$	$^5G_3$	1,12	1	2,12	2,1	$3p^3 4s^2 p^4 d$
Cs_{133} [2])	$^5/_2$	$^5P_2$	1,83	1	2,83	2,78	$3d^9 4s$
Bi_{209}	$^9/_2$	$^5D_4$	3	1	4	4,0	$4d^8 5s^2$

[1]) Bei Cd, Hg und Pb sind in den entsprechenden Spalten an Stelle der magnetischen Momente die $g(I)$-Faktoren gegeben. — [2]) B. Venkatesachar und L. Sibaiya, Cur. Science, **1**, 503, 1933.

Die großen magnetischen Kernmomente des Li und Tl konnten nicht gedeutet werden. Diese, sowie die unsicheren Fälle beim Al und In erfordern weitere experimentelle Untersuchung.

Obgleich es immer einige verschiedene Anordnungen der l- und s-Vektoren gibt, die den beobachteten Kernspin ergeben, liefert nur eine Reihe dieser l- und s-Werte das beobachtete magnetische Moment. Daher ist also die besonders herauszugreifende Folge nicht von vornherein bestimmt; aber für die hier getroffene Wahl liefert die Betrachtung der Isotopenverschiebungen eine weitere Stütze. Z. B. zeigen Cd (111, 113) und Cu (63, 65), bei denen die Neutronenkonfiguration der Isotope nicht sehr verschieden sind, bei der Untersuchung der Feinstruktur keine Isotopenverschiebung. Aber beim Hg, wo die Neutronenkonfiguration des Hg_{199} von der des Hg_{201} wesentlich verschieden ist, finden wir eine Isotopenverschiebung. Diese Tatsachen stützen zusammen mit der Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Wert für das magnetische Kernmoment unsere Hypothese.

Diskussion. Als erster hat Iwanenko[1]) vermutet, daß im Kern alle Elektronen mit Protonen zu Neutronen vereinigt sind. Diese Annahme wurde in einer wichtigen Arbeit eingehend von Heisenberg[2]) untersucht. Darüber hinaus haben wir angenommen, daß soweit wie möglich, Paare aus Protonen und Neutronen unter Bildung von α-Teilchen miteinander assoziiert sind. Eine ähnliche Annahme hat Iwanenko[3]) und auch Gapon[4]) gemacht, der die Folgen aus dieser Annahme mehr ins einzelne gehend untersucht hat. Es wird jetzt allgemein zugegeben[5]), daß nur α-Teilchen und Neutronen mit einem Proton bei ungerader Ordnungszahl vorhanden sind, und Gapon[6]) hat gezeigt, daß diese Hypothese die in der Absorption von Röntgenstrahlen durch schwere Elemente beobachtete Anomalie beseitigt. A. Landé hat vor kurzem[7]) dieselbe Hypothese befürwortet und einen Beweis für die Anordnung der Neutronen in Schalen gefunden. Die Anordnung, zu der er gelangt, ist von der von uns vorgeschlagenen etwas verschieden, da er zum Beweis die leichtesten und schwersten Isotope einer Reihe von Elementen benutzt. Jedoch weist er darauf hin, daß der von ihm geführte Beweis nicht schlüssig ist, weil wir nicht annehmen können, daß wir alle Isotope jedes Elementes kennen. Obgleich Iwanenko und Gapon[8]) ebenfalls die Ansicht ausgesprochen haben, daß sowohl

[1]) D. Iwanenko, Nature **129**, 798, 1932.
[2]) W Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932 und spätere Arbeiten ebenda.
[3]) D. Iwanenko, C. R. **195**, 440, 1932.
[4]) E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **79**, 676, 1932.
[5]) Vgl. G. Gamow, Nature **131**, 57, 1933.
[6]) E. N. Gapon, ZS. f. Phys. **82**, 404, 1933.
[7]) A. Landé, Phys. Rev. **43**, 620, 624, 1933.
[8]) D. Iwanenko u. E. N. Gapon, Naturwissensch. **20**, 792, 1932.

Protonen wie Neutronen in Schalen angeordnet sind — eine Ansicht, die das Vorhandensein von α-Teilchen als solchen in den Kernen ausschließt —, hat Gapon in seinen späteren Arbeiten nur die Neutronen betrachtet, die nicht Konstituenten von α-Teilchen im Kern sind. Der in dieser Arbeit geführte Beweis liefert eine weitere Stütze für unsere Ansicht, daß im Kern nur die Neutronen Bahnmomente besitzen und wie die Außenelektronen in Schalen angeordnet sind.

Zusammenfassung. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Neutronen im Kern Bahnmomente haben und wie die Außenelektronen in Schalen angeordnet sind, wird gezeigt, daß das magnetische Moment eines Neutrons halb so groß wie das Protonenmoment ist. Unter Benutzung dieses Wertes werden die magnetischen Momente einer Reihe von Kernen berechnet und ergeben sich in Übereinstimmung mit den von Goudsmit aus Feinstrukturdaten abgeleiteten Werten.

Eine Bemerkung zur Arbeit der Herren H. Kuhn und S. Arrhenius: „Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege" [1].

Von **A. Jabłoński** in Warschau.

(Eingegangen am 3. Juli 1933.)

In der im Titel angeführten interessanten Arbeit wurden meine Publikationen erwähnt[2]), in denen, nach Angaben der Verfasser, über Messungen der Dissoziationswärme der Cd_2-Moleküle aus der Stärke der Bandenabsorption berichtet werden sollte.

In Wirklichkeit aber wurde über solche Messungen nichts, weder in der zitierten noch überhaupt in irgendwelcher anderer von meinen Arbeiten erwähnt.

Etwaige in der Literatur außerdem befindliche Angaben über *Resultate* meiner Vorversuche sind jedenfalls ohne mein Wissen und Zustimmung veröffentlicht worden.

---

[1]) H. Kuhn u. S. Arrhenius, ZS. f. Phys. **82**, 716, 1933.

[2]) A. Jabłoński, Bull. Acad. Pol. 1928, S. 163; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928.

Dispersionsmessungen am NaCl im langwelligen Ultrarot.

Von **C. Hawley Cartwright**[1]) und **M. Czerny** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1933.)

Der Verlauf des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten des Steinsalzes wird im Bereich von 70 bis 125 μ mit Hilfe eines Gitterspektrometers gemessen. In dem untersuchten Gebiet zeigen sich keine Anomalien, die mit den „Nebenmaxima" auf der kurzwelligen Seite der ultraroten Eigenschwingung zu vergleichen wären.

Die vorliegenden Messungen gehören in eine größere Gruppe von Untersuchungen, die bezwecken, ein möglichst vollständiges Material über den Verlauf des Brechungsindex und des Extinktionskoeffizienten in der Umgebung der ultraroten Eigenschwingung von Steinsalz beizubringen. Der NaCl-Kristall ist dabei wegen seines einfachen Aufbaues und seiner relativ leichten Beschaffbarkeit als typischer Vertreter der Alkalihalogenidkristalle gewählt. In der ersten Arbeit im Jahre 1930[2]) und der zweiten im Jahre 1931[3]) zeigte es sich, daß eine eingliedrige Dispersionsformel mit einem konstanten Dämpfungsfaktor zwar manche Teile des Dispersionsverlaufs befriedigend wiedergibt, in vieler Hinsicht aber versagt. Im besonderen ergaben sich auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung Unregelmäßigkeiten im Verlaufe der Durchlässigkeitskurven und des Reflexionsvermögens, die rein formal als Nebenmaxima bezeichnet wurden. Auf der langwelligen Seite war der Verlauf der optischen Konstanten nur durch wenige stichprobenartige Messungen festgelegt und zwar wurden bei 152, 94, 70,3 und 65,3 μ Durchlässigkeitsmessungen gemacht. Dazu kamen von anderen Autoren: Messungen des Reflexionsvermögens von Rubens[4]) bei etwa 300, 117, 94 und 83 μ, ferner Durchlässigkeitsmessungen von Nichols und Tear[5]) bei 1300, 420 und 324 μ, ferner von Rubens und

---

[1]) U. S. National Research Fellow.

[2]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 600, 1930.

[3]) R. Bowling Barnes u. M. Czerny, ebenda **72**, 447, 1931; vgl. ferner R. Bowling Barnes, ebenda **75**, 723, 1932; K. Korth, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Mathem.-phys. Kl., 1932, S. 576.

[4]) H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 10.

[5]) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Astrophys. Journ. **61**, 36, 1925.

Hertz[1]) bei etwa 300 μ. Da sich auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung so charakteristische Sonderheiten gezeigt hatten, schien es uns wünschenswert, auch auf der langwelligen Seite eine möglichst lückenlose Untersuchung durchzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurde dieses Programm im Gebiet von 70 bis 125 μ durchgeführt. In einer im Gange befindlichen Untersuchung werden die Messungen zu längeren Wellen ausgedehnt, soweit sie sich mit der spektral zerlegten langwelligen Quarzquecksilberlampenstrahlung ausführen lassen.

Berechnungsmethode von n und k. Die Durchlässigkeit D einer planparallelen Platte der Dicke d für eine ebene Welle ist bei Berücksichtigung der Mehrfachreflexion und der Phasensprünge

$$\left.\begin{aligned} D &= e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\,\frac{(1-R)^2+4R\sin^2\psi}{\left(1-Re^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\right)^2+4Re^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}\sin^2(\alpha+\psi)}, \\ \alpha &= 2\pi n\frac{d}{\lambda}, \quad R=\frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}, \quad \operatorname{tg}\psi=\frac{2k}{n^2+k^2-1}. \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

R ist dabei das Reflexionsvermögen für senkrechte Inzidenz an der Vorderseite einer Platte. Diese Formeln vereinfachen sich, wenn man sie auf Steinsalz im Spektralbereich von 70 bis 125 μ anwendet; denn nach den früheren Messungen ist bekannt, daß im allgemeinen k so klein gegen n ist, daß man $\psi=0$ und $R=\left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$ setzen kann. Es bleibt dann also

$$D=\frac{(1-R)^2}{\left(e^{2\pi k\frac{d}{\lambda}}-Re^{-2\pi k\frac{d}{\lambda}}\right)^2+4R\sin^2\alpha}. \quad (2)$$

Bei früheren Messungen hatten wir n im wesentlichen aus dem Reflexionsvermögen berechnet und k aus der Durchlässigkeit. Für den vorliegenden Spektralbereich erwies es sich als möglich, beide optischen Konstanten den Durchlässigkeitsmessungen zu entnehmen. Wenn man nämlich die gemessene Durchlässigkeit einer Platte als Funktion der Wellenlänge zeichnet, erhält man einen Kurvenverlauf, der deutlich Maxima und Minima aufweist, die bekanntlich als Interferenzeffekte zu deuten sind. Nach der Formel (2) kommen diese Schwankungen in D dadurch zustande, daß das Glied mit $\sin^2\alpha \equiv \sin^2\left(2\pi\frac{nd}{\lambda}\right)$ zwischen den Werten 0 und 1 schwankt, und zwar gehört der Wert 0 sehr nahezu zu einem Maximum von D und der

[1]) H. Rubens u. G. Hertz, Berl. Ber. 1912, S. 273.

Wert 1 sehr nahezu zu einem Minimum von D[1]). An der Stelle eines Maximums muß daher $\frac{n\,d}{\lambda} = 0,\ 0{,}5,\ 1{,}0,\ 1{,}5 \ldots$ sein, an der Stelle eines Minimums $\frac{n\,d}{\lambda} = 0{,}25,\ 0{,}75,\ 1{,}25 \ldots$. Sobald also die Indizierung der Maxima und Minima gelungen ist, kann man aus ihrer Lage die zugehörigen n-Werte berechnen. In der Praxis läßt sich die Indizierung im allgemeinen ohne Schwierigkeiten eindeutig durchführen, wenn man von genügend dünnen Schichten ausgeht, bei denen niedrig indizierte Maxima und Minima auftreten. Ferner kann man Anschluß nehmen an einzelne früher aus Reflexionsmessungen bestimmte n-Werte.

Wenn man k aus den gemessenen Durchlässigkeitskurven entnehmen will, so erweist es sich als zweckmäßig, solche Stellen der Durchlässigkeitskurven der Berechnung zugrunde zu legen, die in der Mitte zwischen einem Maximum und Minimum liegen; denn infolge der endlichen Spaltbreite des Spektrometers werden die Maxima zu niedrig und die Minima zu hoch gefunden, und es bedürfte im allgemeinen sorgfältiger Spaltbreitenkorrekturen. Dagegen verschwindet der Einfluß der Spaltbreite nahezu an den mittleren Stellen zwischen einem Maximum und einem Minimum. Wendet man Formel (2) auf diese Stellen an, so ist $\sin^2\alpha = \frac{1}{2}$ zu setzen und man erhält zur Berechnung von k die Formel (3)

$$D = \frac{(1-R)^2}{e^{4\pi k\frac{d}{\lambda}} + R^2 e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}}. \tag{3}$$

Das zweite Glied im Nenner ist im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Da bei relativ dicken Platten mit geringer Durchlässigkeit die Reflexionsverluste und Interferenzeffekte weniger ausmachen, wurden im wesentlichen solche Platten zur Berechnung von k benutzt.

Die Apparatur. Das Spektrometer und das Gitter waren die gleichen wie bei den früheren Messungen, nur haben wir das bisher als Empfangs-

[1]) Die Werte 0 und 1 des $\sin^2\alpha$ gehören um so genauer zu Maxima und Minima von D, je weniger sich die anderen Glieder in Formel 2 mit der Wellenlänge ändern im Vergleich zu dem Glied mit $\sin^2\alpha$. Streng gilt bekanntlich folgende Beziehung: Man denke sich außer der durch die Formel (2) bestimmten Kurve mit ihren Maxima und Minima noch zwei weitere glatte Kurven gezeichnet, die dadurch erhalten werden, daß man in Formel (2) einmal $\sin^2\alpha$ dauernd Null setzt, das andere Mal $\sin^2\alpha$ dauernd gleich Eins setzt. Man kann dann leicht zeigen, daß die so erhaltenen zwei Kurvenzüge die ursprüngliche Kurve einschließen und nahe bei den Stellen ihrer Maxima und Minima berühren. Diese Berührungsstellen — und nicht die nahe dabei liegenden Maxima und Minima — sind die Stellen, bei denen $\sin^2\alpha = 0$ oder 1 wird.

instrument benutzte Mikroradiometer ersetzt durch eine Vakuumthermosäule in Verbindung mit einem Zernikegalvanometer (Type Zc). Wir erhielten dadurch etwa doppelt so große Ausschläge als früher und eine ähnlich gute Ruhelage[1]). Die Überlegenheit der Thermosäule kommt dadurch zustande, daß bei ihr eine wesentlich größere Konzentrierung der Strahlung möglich ist als beim Mikroradiometer. Beim Mikroradiometer war ein Hohlspiegel von 12 cm Durchmesser und 25 cm Brennweite benutzt worden, der den Spektrometerspalt etwa in halber natürlicher Größe auf die Empfangsfläche im Innern eines Metallkonus abbildete. Die Vakuumthermosäule konnte dagegen direkt vor einem Hohlspiegel auf dessen optischer Achse aufgestellt werden. Wir verwandten einen zufällig vorhandenen Parabolspiegel von 14 cm Durchmesser und 6,3 cm Brennweite, der bei einem Abstand des Spektrometerspaltes von etwa 50 cm ein stark verkleinertes Spaltbild lieferte, dem die Empfangsfläche der Thermosäule mit 1×3 mm^2 ungefähr angepaßt war. Die Thermosäule hatte zwei „warme" Lötstellen. Die drei „kalten" Lötstellen waren wärmeleitend mit dem Gehäuse verbunden[2]). Als Material diente Bi gegen Bi + 10% Sn. Die Metalle waren nach Taylor in Glasröhrchen zu Drähten von etwa 0,02 mm Durchmesser ausgezogen. Der Widerstand der Säule betrug etwa 18 Ω. Als Empfangsfläche diente eine Goldfolie von etwa 1 μ Dicke, die elektrisch isoliert auf den Lötstellen der beiden Thermoelemente befestigt war. Zur Aufrechterhaltung des nötigen Vakuums war ein Gefäß aus Hartglas mit Absorptionskohle angesetzt. Die Anordnung wurde mehrere Stunden mit einer Quecksilberpumpe ausgepumpt und dabei die Kohle hoch erhitzt. Wenn die Gasabgabe der Kohle nachließ, wurde die Anordnung durch einen Glashahn verschlossen. Die Kohle hielt dann ohne besondere Kühlung ein genügendes Vakuum für etwa einen Monat aufrecht, dann mußte neu ausgepumpt werden.

Die verschiedenen Steinsalzplatten in der Dicke von 20 bis 150 μ wurden nach der bereits früher beschriebenen Schabemethode[3]) hergestellt. Ihre Dicke wurde gleich bei der Herstellung mit einem Zeissschen Dickenmesser (Tiefentaster) gemessen, außerdem aber noch aus den Interferenzeffekten bestimmt, die bei der Reflexion von weißem Licht an den Platten

---

[1]) Wir machten die Beobachtung, daß die Vakuumthermosäule auf die Temperaturänderungen reagiert, die mit raschen, adiabatischen Luftdruckschwankungen verbunden sind. Da der Effekt nicht sehr groß und daher im allgemeinen nicht sehr störend war, sind wir seiner näheren Ursache noch nicht nachgegangen und erwähnen ihn hier nur, weil er uns unerwartet war.

[2]) Vgl. C. Hawley Cartwright, Rev. Scient. Instr. **1**, 592, 1930.

[3]) M. Czerny, ZS. f. Phys. **65**, 606, 1930.

auftreten. Man läßt zu diesem Zweck intensives weißes Licht unter nahezu senkrechter Inzidenz an der Steinsalzplatte reflektieren und dann in einen Prismenspektralapparat fallen, der in Wellenlängen geeicht ist und ein ziemlich hohes Auflösungsvermögen besitzt. Durch eine Linse wird dabei die Platte auf den Spektrometerspalt abgebildet, damit nur kleine Flächenelemente der Platte auf einmal zur Messung gelangen. Es treten dann im Spektrum Streifen auf, die die Wellenlängen anzeigen, die infolge Interferenz des vorderseitig und rückseitig reflektierten Strahles ausgelöscht werden. Daraus läßt sich die Dicke der Platte errechnen, wenn die im Sichtbaren bekannten Brechungsindexwerte des Steinsalzes in die Rechnung eingeführt werden. Die Interferenzmethoden geben immer im wesentlichen das Produkt $n \cdot d$. Bei den Interferenzversuchen mit sichtbarem Licht wird n als bekannt angenommen und d berechnet, bei den Interferenzmessungen im langwelligen Ultrarot wird umgekehrt d als bekannt vorausgesetzt und n berechnet. Natürlich gab die durch den Schabeprozeß hergestellte Oberfläche der Steinsalzplatte im Sichtbaren keine sehr scharfen und gleichmäßigen Interferenzerscheinungen, doch waren die Streifen im Spektroskop deutlich genug zu sehen, um eine Messung zu gestatten. Die Schwankungen der Resultate lagen in der Größenordnung von 1 μ.

Die Messungen und ihre Auswertung. Zur spektralen Zerlegung der Strahlung wurde ein Drahtgitter mit 0,8 mm Gitterkonstante benutzt. Außerdem wurde die Strahlung durch Verwendung von Absorptionsfiltern und Reflexion an Reststrahlenplatten vorzerlegt, um dem Gitter nur die Feinzerlegung zu überlassen und so möglichst große spektrale Reinheit zu erreichen. In den Fig. 1 bis 3 sind die Energieverteilungskurven (Galvanometerausschläge in Abhängigkeit von der Wellenlänge) dargestellt und die nötigen Angaben über die Vorzerlegung gemacht. Ferner ist in jeder Figur vermerkt, welcher Bereich zu den eigentlichen Messungen benutzt wurde. R. Bowling Barnes hatte mit der gleichen Apparatur (nur unter Verwendung des Mikroradiometers an Stelle der jetzt benutzten Thermosäule) vor etwa einem Jahre Messungen in dem gleichen Spektralbereich ausgeführt[1]), die uns als Vorlage dienten. Wie ein Vergleich der vorliegenden Kurven mit den seinen zeigt, ist es uns gelungen, bezüglich Intensität und Güte der Vorzerlegung kleine Fortschritte zu machen.

In der Fig. 4 ist der gemessene Durchlässigkeitsverlauf für eine NaCl-Platte von 60 μ Dicke dargestellt. Die Meßpunkte sind eingezeichnet,

[1]) R. Bowling Barnes, Phys. Rev. **39**, 562, 1932.

um einen Überblick zu geben, welche Streuungen etwa auftraten. Die Messungen sind sowohl in dem nach links wie in dem nach rechts abgelenkten Spektrum erster Ordnung durchgeführt. Die Figur zeigt auch, inwieweit die Meßbereiche mit verschiedener Vorzerlegung übereinstimmende An-

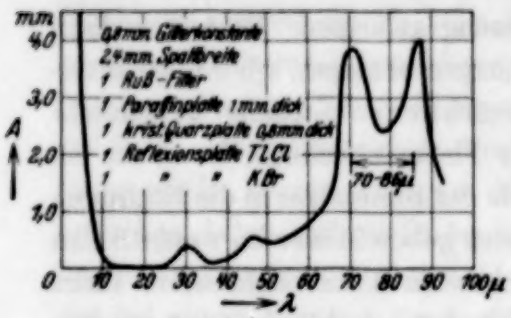


Fig. 1.

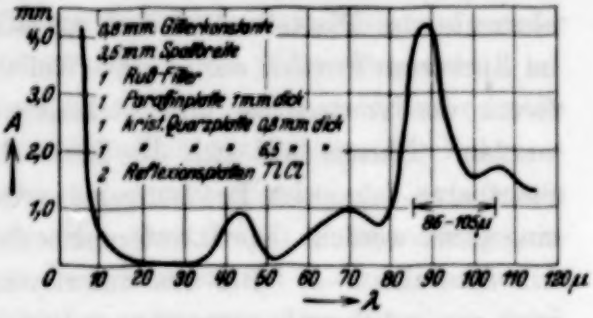


Fig. 2.

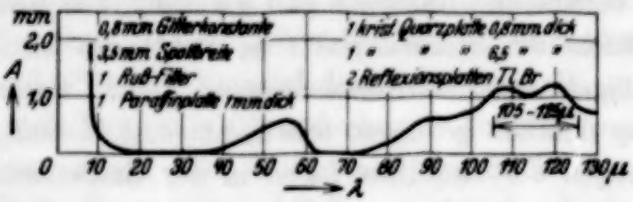


Fig. 3.

Fig. 1 bis 3. Galvanometerausschläge in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei verschiedener Vorzerlegung.

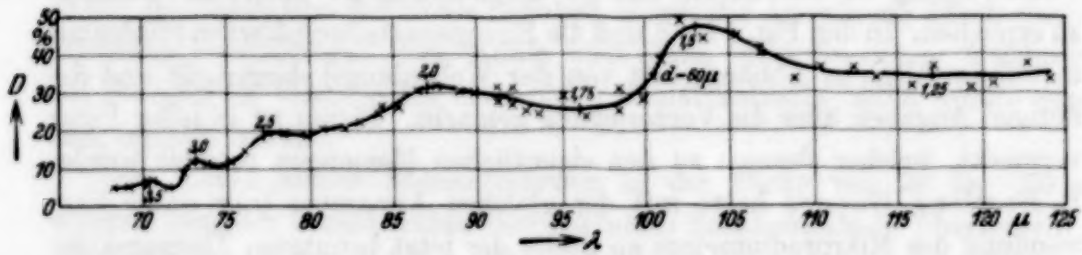


Fig. 4.

Durchlässigkeit einer 60 μ dicken Na Cl-Platte in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

schlußwerte gaben. Die über den Maxima und Minima angegebenen Ziffern geben die Indizierung zur Berechnung von n an, was im folgenden noch behandelt wird.

In Fig. 5 sind alle gemessenen Durchlässigkeitskurven zusammen gezeichnet. Die einzelnen Meßpunkte wurden weggelassen, um das Bild

nicht zu sehr zu verwirren. Die Überschneidungen der Kurven zeigen deutlich den großen Einfluß der Interferenzeffekte bei den dünnen Schichten.

Zur Auswertung der Messungen wurden zuerst die n-Werte aus der Lage der Maxima und Minima bestimmt. Ein Beispiel soll das Verfahren erläutern: Die Durchlässigkeitskurve der 60 μ-Platte in Fig. 4 zeigt bei etwa 103 μ ein Maximum. Indiziert man dieses probeweise mit 1,5, so berechnet sich n aus der Formel $nd/\lambda = 1{,}5$ zu $n = 2{,}58$. Setzt man die

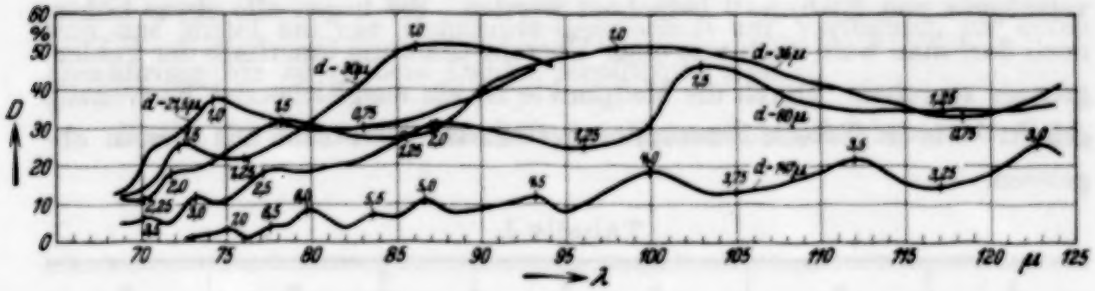


Fig. 5.

Durchlässigkeiten von NaCl-Platten verschiedener Dicke in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

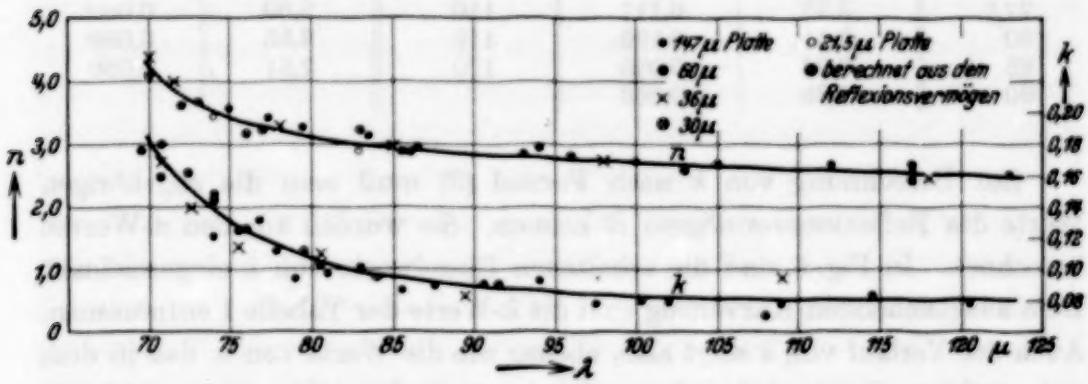


Fig. 6.

Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k von NaCl, gemessen an verschieden dicken Platten.

Indexzahl = 1, so folgt $n = 1{,}72$ und mit der Indexzahl 2 ergibt sich $n = 3{,}43$. Rubens hatte das Reflexionsvermögen von Steinsalz bei 117 μ zu 19,9% bestimmt, das gibt $n = 2{,}61$, und bei 94 μ zu 24,8%, das gibt $n = 2{,}94$. Ein Vergleich dieser n-Werte mit den obigen zur Auswahl stehenden n-Werten zeigt, daß nur der Wert $n = 2{,}58$, der sich aus der Indizierung 1,5 ergibt, zu den Rubensschen Messungen paßt. Er ist zwar etwas kleiner als nach den Rubensschen Messungen zu erwarten wäre, doch liegt die Abweichung noch in den Fehlergrenzen. Sobald nun dieses Maximum bei 103 μ mit 1,5 indiziert ist, muß man das benachbarte

Maximum bei 87 μ mit 2,0 indizieren und so fort und erhält ein System von n-Werten. Der Vergleich mit den Resultaten von Platten anderer Dicke gibt die Kontrolle auf die Richtigkeit der Indizierung.

Eine Zusammenstellung der Resultate ist in Fig. 6 gegeben. Man sieht, daß die Messungsergebnisse an den verschiedenen Platten miteinander im Einklang sind und einen stetigen Verlauf von n ergeben. Mit besonderer Markierung sind drei Werte eingetragen, die aus Messungen des Reflexionsvermögens von Rubens[1]) berechnet wurden. Sie liegen alle etwas höher, doch darf man wohl noch von einer Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen sprechen. Durch die Meßpunkte ist ein ausgleichender Kurvenzug gelegt. Die in Tabelle 1 zusammengestellten Werte sind aus diesem abgelesen.

Tabelle 1.

λ	n	k	λ	n	k
70 μ	4,25	0,180	95 μ	2,76	0,085
72,5	3,68	0,152	100	2,70	0,083
75	3,42	0,133	105	2,65	0,081
77,5	3,25	0,117	110	2,60	0,080
80	3,11	0,106	115	2,55	0,080
85	2,94	0,095	120	2,51	0,080
90	2,83	0,089			

Zur Berechnung von k nach Formel (3) muß man die zugehörigen Werte des Reflexionsvermögens R kennen. Sie wurden aus den n-Werten berechnet. In Fig. 6 sind die erhaltenen Einzelwerte von k eingezeichnet. Dem ausgleichenden Kurvenzug sind die k-Werte der Tabelle 1 entnommen. Auch der Verlauf von k zeigt also, ebenso wie die Werte von n, daß in dem untersuchten Gebiet keine Anomalie der optischen Konstanten auftritt, die vergleichbar wäre mit den Störstellen auf der kurzwelligen Seite der Eigenschwingung. Sehr auffällig ist allerdings, daß k mit wachsender Wellenlänge fast konstant wird, anstatt abzunehmen[2]).

Von Born und Blackman ist kürzlich eine Arbeit[3]) veröffentlicht worden, in der durch eine Verallgemeinerung der Gittertheorie das Ent-

---

[1]) H. Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4.

[2]) Die mit der Wellenlänge zunehmende Durchlässigkeit der Steinsalzplatten beruht dann also zum großen Teil darauf, daß in dem Ausdruck $e^{-4\pi k\frac{d}{\lambda}}$ die Wellenlänge im Nenner des Exponenten steht.

[3]) M. Born u. M. Blackman, Über die Feinstruktur der Reststrahlen, ZS. f. Phys. **82**, 551, 1933.

stehen der Nebenmaxima verständlich gemacht wird. Die vorliegenden Messungen stehen im Einklang mit den Erwartungen dieser theoretischen Arbeit. Eine ausführlichere Diskussion unserer Messungen auf dieser neuen theoretischen Grundlage glauben wir hinausschieben zu müssen, bis die Messungen zu noch längeren Wellen durchgeführt sind, was bereits in Angriff genommen ist.

Für die Beschaffung von Untersuchungsmaterial standen dem einen von uns Mittel aus der Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung, für deren Gewährung wir zu großem Danke verpflichtet sind.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Reichstagsufer 7—8.

Über die Elektrizitätsleitung anorganischer Stoffe mit Elektronenleitfähigkeit.

Von **Wilfried Meyer** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1933.)

An einer Reihe verschiedener anorganischer Verbindungen mit Elektronenleitfähigkeit wird die durch die Formel $W = a \cdot e^{b/T}$ ausdrückbare Widerstandstemperaturabhängigkeit eingehender untersucht. Besondere Beachtung findet dabei die bekannte Wirkung eines willkürlich hervorgerufenen unterschiedlichen Metalloidgehaltes auf den spezifischen Widerstand von Körpern gleicher formelmäßiger Zusammensetzung. An Hand der Meßergebnisse wird die Frage erörtert, wieweit die Konstanten a und b der genannten Widerstandstemperaturfunktion abhängig sind von dem Absolutwert des Widerstandes der verschiedenen Körper und bei ein und demselben Versuchskörper von einem unterschiedlichen Metalloidgehalt.

In früheren Arbeiten von E. Friederich[1]) sowie E. Friederich und W. Meyer[2]) ist gezeigt worden, unter welchen Bedingungen Elektronenleitung bei anorganischen Stoffen zu erwarten ist. Als Grundregel wurde aufgestellt: „Elektronenleitfähigkeit bei polar zusammengesetzten Verbindungen kann immer dann auftreten, wenn freie Wertigkeiten vorhanden sind, also bei ungesättigten Verbindungen". In den angeführten Arbeiten ist eine Reihe von Beispielen hierfür angegeben. Es wurde ferner darauf hingewiesen, daß bei verschiedenen Wertigkeitsstufen eines Metalls gegenüber ein und demselben Metalloid die Leitfähigkeit mit dem Grade der Sättigung steigen kann, daß also eine Verbindung mit einer freien Valenz besser leitet als eine Verbindung der gleichen Atome mit zwei freien Valenzen; das eine freie Valenz aufweisende W_2O_5 leitet besser als WO_2 mit zwei freien Valenzen. Das Verhalten ist also ähnlich wie bei den Metallen, wo die einwertigen, Cu, Ag, Au, besser leiten als die zweiwertigen.

In neueren Arbeiten über Oxyde, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten können, kommen M. Le Blanc und H. Sachse[3]) u. a. zu dem Wesen nach gleichen Ergebnissen, die sie in etwas geänderter Form wie folgt ausdrückten: „Es haben sowohl die höchsten wie die niedrigsten Oxyde die geringere Elektronenleitfähigkeit." Ferner: „Es tritt starke Elektronenleitfähigkeit in Oxyden dann auf, wenn entweder ein Teil der Valenzelektronen chemisch unbeansprucht bleibt oder wenn durch chemische Bindung

---

[1]) E. Friederich, ZS. f. Phys. **31**, 813, 1925; **34**, 637, 1925.
[2]) E. Friederich u. W. Meyer, ZS. f. Elektrochem. **32**, 566, 1926.
[3]) M. Le Blanc u. H. Sachse, Phys. ZS. **32**, 887, 1931.

von aktivem (über die Normalvalenzstufe vorhandenem) Sauerstoff weitere Elektronen einer inneren Gruppe beansprucht werden." Es tritt hier also zusätzlich neben der Wirkung der im üblichen Sinne stöchiometrisch nicht beanspruchten Valenzen die zuerst von Bädeker[1]) am Kupferjodür, dann von von Auwers[2]) am Kupferoxydul und von Le Blanc[3]) am Nickeloxyd und Kobaltoxyd beobachtete Wirkung von stöchiometrisch überschüssigen, in das Gitter eingebauten Metalloidatomen hinzu, die mengenmäßig weit entfernt die nächsthöhere Valenzstufe voll auszunutzen, als Störungsstellen für die nächste Elektronenschale wirken und Elektronenleitfähigkeit bedingen. Diese die Leitfähigkeit erhöhende Störung der statischen Gitterkräfte an einer Stelle, die nach B. Gudden[4]) sich über etwa 100 Atome im Umkreis auswirken kann, kann sowohl eintreten durch zusätzlichen Einbau des gleichen Metalloidatoms wie bei $CuJ + xJ$, $Cu_2O + xO$[5]), $NiO + xO$ und $CoO + xO$, $(x < 1)$, sie kann aber auch eintreten, wenn ein geringer mit den üblichen analytischen Mitteln meist nicht nachweisbarer Teil von Metalloidatomen aus dem Gitter entfernt wird, ohne daß dabei offenbar eine nachweisbare Strukturänderung des Gitters einzutreten braucht. Dahingehende Beobachtungen an Zinkoxyd wurden zuerst von Skaupy gemacht, jedoch noch nicht in diesem Sinne gedeutet. Dies geschah durch die neueren Untersuchungen von C. Wagner[6]) am Zinkoxyd und Cadmiumoxyd und M. Le Blanc und H. Sachse[7]) am Urantrioxyd.

Der oben angegebene Zusammenhang zwischen Valenz und Leitfähigkeit ist rein qualitativer Art. Ansätze zur quantitativen Erfassung der Gesetzmäßigkeiten bei der Leitfähigkeit wurden von verschiedenen Seiten gemacht. Unter anderem in neuerer Zeit von Heisenberg[8]), Bloch[9]), Wilson[10]) und C. Wagner[11]). Als Ansatzpunkt für die theoretischen Be-

---

[1]) K. Bädeker u. E. Pauli, Phys. ZS. **9**, 431, 1908; K. Bädeker, Ann. d. Phys. **22**, 749, 1907; **29**, 566, 1909.

[2]) O. von Auwers, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **9**, Heft 2, S. 291, 1930; Naturwissensch. **19**, 128, 1931.

[3]) M. Le Blanc, Forschungen und Fortschritte **6**, 349, 1930.

[4]) B. Gudden, Phys. ZS. **32**, 825, 1931.

[5]) B. Gudden u. G. Mönch, Naturwissensch. **19**, 361, 1931.

[6]) C. Wagner, Phys. ZS. **32**, 641, 1931.

[7]) M. Le Blanc u. H. Sachse, Ber. d. math.-phys. Kl. d. Sächs. Akad. d. Wiss. **82**, 153, 1930.

[8]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **10**, 888, 1931.

[9]) F. Bloch, Phys. ZS. **32**, 881, 1931.

[10]) A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **133**, 458, 1931; **134**, 277, 1932.

[11]) C. Wagner, H. Dünnwald u. C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 467, 1932.

trachtungen diente meist der formelmäßig ausdrückbare Zusammenhang zwischen dem Widerstand W und der Temperatur T, der durch die van't Hoffsche Gleichung

$$W = ae^{b/T}$$

wiedergegeben werden kann. Logarithmiert man diese Gleichung, so erhält man die Gleichung einer Geraden mit den Veränderlichen $\log W$ und $1/T$ und den Konstanten $\log a$ und b. Die Größe b ergibt sich aus der Neigung dieser Geraden, $\log a$ ist durch den Abszissenabschnitt gegeben. Die Konstante a wird im allgemeinen als Stoffkonstante angesehen, während b bisher als Ablösearbeit gedeutet wurde. Ein eindeutiger Sinn konnte diesen Konstanten jedoch noch nicht beigelegt werden. Aus diesem Grunde blieben die theoretischen Ansätze zur allgemeineren quantitativen Erfassung der Gesetzmäßigkeiten bei der Elektrizitätsleitung der Halbleiterstoffe bisher noch unbefriedigend.

Vergleicht man die bei der gleichen Temperatur gemessenen, um viele Zehnerpotenzen verschiedenen Widerstände der Halbleiterstoffe mit den zugehörigen sich aus der Temperaturwiderstandskurve ergebenden Konstanten a und b, so können die Widerstandsunterschiede dadurch bedingt sein, daß sich die Konstante b von Stoff zu Stoff ändert und a konstant ist. Wird $\log W$ gegen $1/T$ aufgetragen, so hätten die sich für die verschiedenen Stoffe ergebenden Geraden alle eine verschiedene Neigung bei gleichem Abszissenabschnitt. Der zweite mögliche Fall wäre der, daß sich die Widerstandsunterschiede der verschiedenen Halbleiterstoffe dadurch ergeben, daß b konstant ist und a sich von Stoff zu Stoff ändert. Die Geraden, $\log W$ gegen $1/T$ aufgetragen, zeigen dann für die verschiedenen Stoffe einen parallelen Verlauf[1]). Der dritte und vom theoretischen Standpunkt schwierigste Fall wäre der, daß sich sowohl a als auch b von Stoff zu Stoff ändern.

Der Nachweis eines der beiden Sonderfälle, a oder aber b konstant, wäre theoretisch von einiger Bedeutung. Unter diesem Gesichtspunkt wurden schon vor längerer Zeit unsere im Zusammenhang mit rein technischen Fragen durchgeführten Messungen der Halbleiterstoffe ausgewertet. Es ergab sich, und dies sei als Ergebnis der Messungen vorweggenommen, für T = konst ein eindeutiger, wenn auch mit beträchtlicher Streuung behafteter Gang zwischen b und W, die a-Konstante streut innerhalb eines bestimmten Bereiches regellos. In einigen Fällen, in denen durch

[1]) Dies wird offenbar von einer Reihe von festen Ionenleitern befolgt; siehe B. Gudden, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 134, 1924.

Änderung des Metalloidgehaltes ein und derselbe Versuchskörper auf verschiedene Widerstandswerte gebracht werden konnte, gelang der Nachweis, daß sich mit dem Widerstand im wesentlichen und einsinnig nur die Konstante b ändert. In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis stellte F. Waibel[1]) fest, daß bei Kupferoxydulkörpern der Temperaturkoeffizient des Widerstandes um so größer ist, je größer der Widerstand des Körpers ist. Man kann vielleicht daraufhin erhoffen, daß sich bei Halbleitern mit Elektronenleitfähigkeit die Konstante a einmal als allgemeine Konstante unabhängig von der Zusammensetzung der Stoffe erweisen wird.

In der vorliegenden Arbeit handelt es sich also um die Auswertung von Widerstandsmessungen, die in Abhängigkeit von der Temperatur vorgenommen wurden. Die Werte für W, a und b bzw. $B = b \cdot \log e$ der Formel $W = a\, e^{b/T}$ wurden bestimmt. Bei Feststellung des spezifischen Widerstandes der Stoffe entstand ein maximaler Fehler von $\pm 7\%$; hierin sind die Fehler der elektrischen Messung und die Fehler bei Bestimmung der räumlichen Abmessungen enthalten. Die Konstante $B = b \cdot \log e$, deren Größe rechnerisch aus den Meßwerten zweier gut auf der log Geraden liegender Punkte ermittelt wurde, war vielleicht mit einem Fehler von $\pm 10\%$ behaftet. Sehr viel ungenauer ist die Bestimmung des Zahlenwertes für die Konstante a. Der $\log a$ ergibt sich aus den Werten von B, T und $\log W$. Je nach der Größe des log können für a Fehler auftreten, die Vielfache des ermittelten Wertes ausmachen. Kleine Schwankungen von B können sehr große Schwankungen von a nach sich ziehen. Zum Teil sind hierdurch sicherlich die beträchtlichen Schwankungen der a-Konstanten bedingt.

Die Messungen wurden je nach der Natur der Versuchskörper in Luft, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff oder in Hochvakuum vorgenommen und meist an Sinterkörpern ausgeführt. Da es in der vorliegenden Arbeit auf den Vergleich von Absolutwiderständen ankommt, so soll kurz auf die Art der Widerstandsbestimmung und auf die möglichen Fehlerquellen eingegangen werden. Die Widerstandsmessung geschah mit Gleichstrom durch Feststellung von Strom und Spannung, wobei die Spannung an zwei hierfür besonders angebrachten Sonden statisch bestimmt wurde. Durch die bei Gudden ausgeführten Arbeiten von A. Völkl[2]) und P. Guillery[3]) scheint die Eindeutigkeit dieser Widerstandsbestimmungen zum Teil

[1]) F. Waibel, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **10**, Heft 4, S. 65, 1931.

[2]) A. Völkl, Ann. d. Phys. **14**, 193, 1932.

[3]) P. Guillery, ebenda **14**, 216, 1932.

mit Recht in Frage gestellt, weil dünnste Schichten mit einer vom Grundstoff abweichenden Zusammensetzung (Sperrschichten), an den Elektroden oder interkristallin eingelagert, die Widerstandswerte stark fälschen können; dies gilt besonders für Preß- und Sinterkörper. Die von Völkl entwickelte und von Guillery weiter verwendete Meßweise zur Bestimmung des spezifischen Widerstandes ist praktisch unabhängig von der Wirkung solcher Fremdstoffschichten. Sie besteht darin, daß der zu untersuchende Stoff mit einem als Grundstoff dienenden Isolator vermischt wird und diese Mischung als Dielektrikum eines Kondensators dient. Dieser Kondensator liegt in einem Schwingungskreis. Aus den bei verschiedenen Frequenzen gemessenen Dämpfungen des Kreises läßt sich die Leitfähigkeit des zugemischten Stoffes ermitteln. An einer Reihe von Stoffen stimmen die von Völkl bzw. Guillery gemessenen Widerstandswerte mit den aus Strom und Spannung ermittelten Werten nicht überein. Diese Stoffe zeigen bei Gleichstrom gekrümmte Stromspannungskurven. Nach den bestehenden Erfahrungen sind dünnste Schichten mit einer vom Grundstoff abweichenden Zusammensetzung die Ursache gekrümmter Stromspannungskurven, die unabhängig von der Dauer des Gleichstromdurchganges beliebig oft wiederholbar durchgemessen werden können, wenn sich die diese Schichten bildenden Ionen bei den angewandten elektrischen Feldstärken nicht bewegen. Man beobachtet aber trotz einer Elektronenleitfähigkeit des Grundstoffs merkliche Trägheitserscheinungen bei der Einstellung der Stromwerte und merkliche Polarisationserscheinungen, wenn in diesen Schichten teilweise oder vollständige Ionenleitfähigkeit vorliegt. Der durch statische Spannungsmessungen zwischen Sonden und Elektroden verfolgbare Aufbau einer Fremdstoffschicht an den Elektroden bei geringem Gleichstromdurchgang läßt den Rückschluß auf Ionenleitung des Grundstoffs zu[1]). Eine Reihe der von Völkl und Guillery gemessenen Stoffe zeigte bei der neu entwickelten Meßweise und bei der Widerstandsbestimmung mit Gleichstrom annähernd übereinstimmende Werte, diese Stoffe wiesen auch geradlinige Stromspannungskurven auf. Die völlige Geradlinigkeit der Stromspannungskurven, verbunden mit einer beliebig häufigen Wiederholbarkeit der Werte an verschiedenen Versuchskörpern gleicher Zusammensetzung, scheint uns ein ausreichendes Kriterium für die Abwesenheit störender Grenzschichten innerhalb des zu untersuchenden Stoffes zu sein.

[1]) Voraussetzung hierfür ist allerdings, daß in solchen Temperaturgebieten gearbeitet wird, wo eine möglicherweise vorhandene Ionenbeweglichkeit sich nicht durch die bei hohen Temperaturen vorhandenen großen Restströme der Beobachtung entzieht.

Zur Errechnung des Widerstandes aus Strom und Spannung wurde hier nur die statisch zwischen den Sonden gemessene Spannung benutzt und nur Meßergebnisse von solchen Stoffen angeführt, die bei allen Temperaturen innerhalb des untersuchten Bereiches den angeführten Bedingungen genügten[1]).

Oxyde, die als gesättigt anzusprechen sind, wie ZnO, MoO_3, WO_3, TiO_2 und andere, die also die höchste Oxydationsstufe aufweisen, zeigen im Hochvakuum bei dauernd laufender Pumpe nach einer Temperaturerhöhung dann bei konstanter Temperatur eine durch Druckmessung feststellbare und mit der Zeit abklingende Gasabgabe, die mit einer ebenfalls mit der Zeit abklingenden Widerstandserniedrigung verbunden ist. Mit dem sich wieder einstellenden guten Hochvakuum stellen sich auch konstante Widerstandswerte ein. Die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur zeigt dann, bei fallender Temperatur gemessen, eine gute Befolgung der Formel $W = A\, e^{b/T}$, $\log W$ gegen $1/T$ aufgetragen ergibt eine Gerade. Nach weiterer Temperaturerhöhung tritt bei konstanter Temperatur erneut eine mit der Zeit abklingende Gasabgabe, verbunden mit einer ebenfalls mit der Zeit abklingenden Widerstandserniedrigung ein. Nach Einstellung konstanter Widerstandswerte läßt sich die bei fallender Temperatur feststellbare Widerstands-Temperaturabhängigkeit wieder durch die angegebene Formel ausdrücken. In Fig. 1 ist dies Verhalten an dem Beispiel eines Sinterkörpers aus Wolframtrioxyd wiedergegeben, der für den Versuch viermal unterteilt wurde und zwar wurden die Kurven 1 bzw. 2, 3 und 4 an je einem Teil aufgenommen, nachdem sich bei den einzelnen Teilen bei 160 bzw. 190, 310 und 400° C im Hochvakuum konstante Widerstandswerte eingestellt hatten.

Trotzdem der vorher bei Raumtemperatur zu 10^5 Ohm · cm bestimmte Widerstand durch die Behandlung im Hochvakuum schließlich auf 10^{-1} Ohm · cm gefallen war, ließ sich mit den üblichen analytischen Mitteln ein Verlust des Wolframtrioxyds an Sauerstoff noch nicht nachweisen. Ähnlich wie die Behandlung im Vakuum wirkt die Behandlung in strömenden indifferenten oder reduzierenden Gasen. Der abgegebene Sauerstoff wird dabei weggespült oder gebunden. Durch Eintempern von Sauerstoff läßt

[1]) Mitunter bestehen zwischen den Stromzuführungselektroden und den Halbleiterstoffen besonders bei tiefen Temperaturen beträchtliche, die Widerstandswerte fälschende Übergangswiderstände. Diese Übergangswiderstände sind schwer erkennbar, da sie sowohl druckunabhängig sein können als auch bei den Stromspannungskurven sich nicht bemerkbar zu machen brauchen. Leider wird dies bei der Feststellung von Widerstandswerten nicht immer berücksichtigt.

sich die Widerstandserniedrigung wieder rückgängig machen. Für konstante Temperatur stellt sich dann ein vom Sauerstoffdruck abhängiger Endwert des Widerstandes ein, der um so größer ist, je höher der Sauerstoffdruck gewählt wird.

Liegen ungesättigte Oxyde vor, wie Kupferoxydul, Nickeloxyd, Kobaltoxyd u. a., so führt umgekehrt ein Eintempern von Sauerstoff zur Widerstandserniedrigung, ein Abpumpen zur Widerstandserhöhung.

Die Widerstandstemperaturabhängigkeit der von uns untersuchten Stoffe ließ sich stets durch die oben angegebene Formel ausdrücken. Mit der Temperatur stetig größer werdende Abweichungen des Widerstandes von dieser Formel beobachteten wir bisher nur bei solchen Temperaturen, bei denen erneut eine Gasabgabe nachgewiesen werden konnte. Die Versuchskörper änderten also bei Aufnahme der Meßreihe ihre Zusammensetzung. Ein derartiges Verhalten ist in Fig. 2 dargestellt. Die Meßergebnisse wurden ebenfalls an einem Wolframtrioxydkörper, aber in Luft, gewonnen. Mit wachsender Temperatur wurde der Kurvenzug *cde* gemessen. Bei fallender Temperatur kann schnell gemessen der Kurvenzug *ef* festgestellt werden. Die Widerstandswerte zwischen *c* und *d* stellen sich sofort ein, zwischen *d* und *e* fallen sie bei der jeweiligen Meßtemperatur von anfangs höheren Werten erst langsam bis auf den Kurvenzug *de* hin. Bei schneller Temperatursteigerung kann man über *d* hinaus nach *d'* hin messen. Mißt man bei fallender Temperatur auf dem Kurvenzug *ef*, so zeigt längeres, zum Teil über Stunden gehendes Warten bei den einzelnen Haltepunkten der Temperatur, daß die Widerstandswerte steigen und wieder dem Kurvenzug *cde*

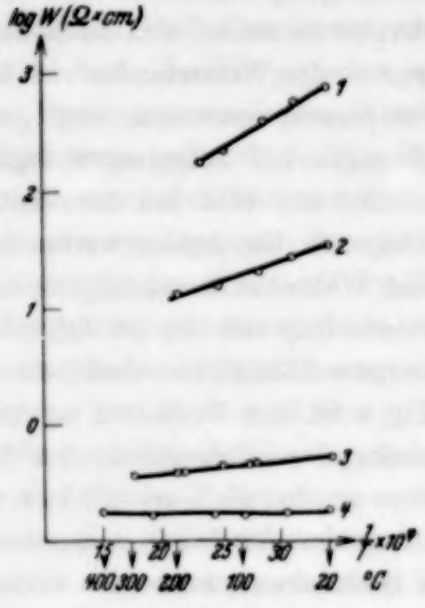


Fig. 1.

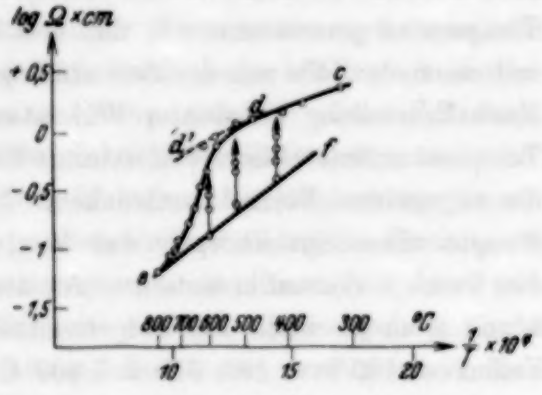


Fig. 2.

zustreben. Die Temperatur, bei der solche Hystereseerscheinungen auftreten, sinkt mit sinkendem Sauerstoffpartialdruck. Wird nach Erreichen des Punktes e der Sauerstoffpartialdruck verkleinert, so ist rückläufig gemessen der Kurvenzug cde nicht wieder erreichbar. Man hat es also zwischen den Punkten d und e mit einer dauernden Veränderung der stofflichen Zusammensetzung des Versuchskörpers zu tun.

Modifikationsänderungen der Stoffe machen sich anscheinend bei der graphischen Darstellung ($\log W$ gegen $1/T$ aufgetragen) durch scharfe Unstetigkeiten der Geraden bemerkbar.

Wie schon aus Fig. 1 hervorgeht, wird die Neigung der Geraden, also die Größe $B = b \cdot \log e$ um so geringer, je kleiner der spezifische Widerstand des Versuchskörpers wird. In der Tabelle 1 sind die an den verschiedenen Versuchskörpern erhaltenen Meßwerte zusammengestellt. Spalte 2 zeigt die Werte für die Konstante a, Spalte 3 den Wert der B-Konstanten, Spalte 4 enthält die Widerstandswerte für $T = 293^0$, die zum größten Teil gemessen, zu einem geringen Teil auf Raumtemperatur extrapoliert wurden. Die Verbindungen, die in Spalte 1 eine formelmäßig gleich angegebene Zusammensetzung, aber verschiedene Widerstandswerte haben, unterscheiden sich offenbar um ein geringes in ihrem Metalloidgehalt. Ein Vergleich der Spalten 3 und 4 zeigt, daß in erster Annäherung mit wachsendem W der Wert für die Größe B wächst. Die Werte der a-Konstanten streuen innerhalb des Bereiches + 5,7 und 0,0001 ziemlich regellos[1]). In Fig. 3 ist für die verschiedenen Stoffe der log des Widerstandes in Abhängigkeit von der Konstanten B dargestellt. Trotz der beträchtlichen, zum Teil sicherlich auch durch unterschiedliches Porenvolumen bedingten Streuung kann man doch wohl von einem Gang zwischen B und $\log W$ sprechen. In erster Annäherung wächst B geradlinig mit dem log des Widerstandes, unabhängig von der Zusammensetzung der Stoffe. Dies tritt noch deutlicher hervor, wenn an ein und demselben Versuchskörper durch Abpumpen oder Eintempern von Metalloidatomen die Widerstandswerte geändert werden. Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes darf dann natürlich nur in einem Temperaturbereich festgestellt werden, in dem sich die Zusammensetzung des Versuchskörpers nicht ändert. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse solcher Messungen zusammengestellt.

---

[1]) Ein bestimmter Zusammenhang zwischen a und W ist jedenfalls nicht zu erkennen. Man kann höchstens feststellen, daß die Häufigkeit, mit der die Werte von a klein gegen 1 werden, mit wachsendem Widerstand wächst.

Tabelle 1.

Stoff	a	$B = b \cdot \log e$	W Ohm · cm $T = 293^0$ C	Stoff	a	$B = b \cdot \log e$	W Ohm · cm $T = 293^0$ C
WO_3	0,148	27	0,18	UO_2	0,153	1148	$154 \cdot 10$
WO_2	0,519	— 73!	0,30	ZnO	0,160	1200	$200 \cdot 10$
WO_3	0,680	— 71!	0,39	WO_2	0,393	1117	$240 \cdot 10$
WO_2	0,230	110	0,55	WO_3	0,156	1274	$240 \cdot 10$
ZnO	0,662	156	2,24	UO_2	0,058	1386	$271 \cdot 10$
ZnO	0,112	522	6,60	UO_2	0,0050	1670	$315 \cdot 10$
WO_2	0,880	326	10,6	UO_2	0,204	1234	$331 \cdot 10$
WO_3	2,750	317	32,6	Cr_2O_3	0,728	1232	$123 \cdot 10^2$
WO_3	0,841	514	48,0	Cr_2O_3	0,643	1296	$141 \cdot 10^2$
UO_2	0,058	898	68,0	ZnO	0,0051	1895	$269 \cdot 10^2$
UO_2	0,086	868	72,8	WO_3	0,039	1790	$500 \cdot 10^2$
UO_2	0,029	1000	73,7	WO_3	0,896	1454	$794 \cdot 10^2$
UO_2	0,0031	1294	75,2	ZnO	0,089	1760	$931 \cdot 10^2$
UO_2	0,038	982	84,8	Cr_2O_3	0,081	1862	$180 \cdot 10^3$
UO_2	0,0019	1370	91,9	U_3O_8	0,032	2030	$218 \cdot 10^3$
UO_2	0,211	796	103,0	Cr_2O_3	0,102	1883	$338 \cdot 10^3$
UO_2	0,330	858	279,0	ZnO	0,0092	2280	$482 \cdot 10^3$
UO_2	0,037	1141	306,0	CdS	0,0010	3460	$709 \cdot 10^6$
UO_2	0,014	1370	650,0	CdS	0,00013	3580	$218 \cdot 10^7$
UO_2	0,0082	1435	650,0				
WO_3	5,68	616	716,0				
UO_2	0,057	1223	845,0				

Die Werte am Versuchskörper 1 wurden erhalten, nachdem der Ausgangskörper mit einem Widerstand von etwa 10^5 Ohm · cm im Hochvakuum bis zu konstanten Widerstandswerten erhitzt worden war, es ergab sich der

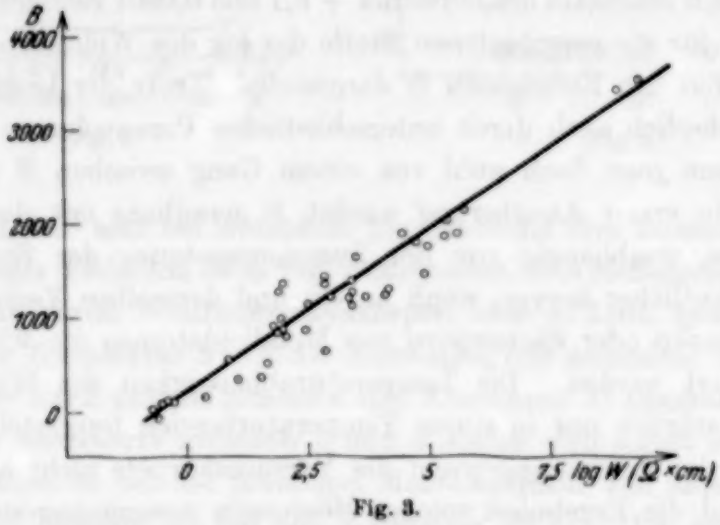


Fig. 3.

tiefste angegebene Widerstandswert. Dann wurde bei 1 bzw. 10 und 100 mm Sauerstoffdruck und bei einer Temperatur von etwa 500° Sauerstoff wieder eingetempert, auf Raumtemperatur abgekühlt und zwischen Raumtemperatur und 160° C, die mit dem Sauerstoffdruck steigenden Widerstands-

werte festgestellt. Versuchskörper 2 wurde ganz ähnlich behandelt. UO_2 als ungesättigtes Oxyd nimmt, wie die Werte zeigen, durch Sauerstoffaufnahme an Widerstand ab. Der Sauerstoff wurde bei den Versuchskörpern 3, 4 und 5 bei etwa 400° eingetempert.

Tabelle 2.

Versuchskörper Nr.	Stoff	a	$B = b \cdot \log e$	Ohm . cm $T = 293°$ C
1	WO_3	0,68	— 71	0,39
	Sauerstoffgehalt steigend	0,88	+ 326	10,60
		0,39	+ 1117	2 410,0
		0,87	+ 1454	79 400,0
2	WO_3	0,519	— 73	0,30
	Sauerstoffgehalt steigend	0,841	+ 515	48,00
		0,138	+ 1272	2483,0
3	UO_2	0,037	+ 1141	306,0
	UO_2 + Sauerstoff	0,038	+ 982	84,7
4	UO_2	0,20	+ 1234	3310,0
	UO_2 + Sauerstoff	0,09	+ 872	85,1
5	UO_2	0,155	+ 1148	1540,0
	UO_2 + Sauerstoff	0,029	+ 1000	73,7

Wie aus diesen Zahlenwerten und besonders anschaulich auch aus Fig. 1 hervorgeht, ändert sich gleichsinnig mit dem Widerstand nur der Wert für die Größe B. Hierbei konnte an den Versuchskörpern 1 und 2 sogar ein negativer Wert für B erreicht werden. Man darf also annehmen, paß ein stetiger Übergang zwischen Elektronenleitern und metallischen Leitern besteht. Im Sinne der Anschauung von B. Gudden[1]) sind Elektronenleiter solche Halbleiter, die eine geringe Konzentration von Leitfähigkeitselektronen und einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes besitzen. Metallische Leiter sind solche, die eine hohe Konzentration von Leitfähigkeitselektronen und positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes besitzen. Die Umkehr des Vorzeichens für die Größe B liegt anscheinend unabhängig von der Zusammensetzung der Stoffe bei einem spezifischen Widerstand von der Größenordnung von 1 Ohm · cm. Merklich unterhalb dieses Wertes ist B negativ, oberhalb positiv[2]).

[1]) B. Gudden, Ber. d. phys. med. Sozietät zu Erlangen **62**, 289, 1930.

[2]) Wir sind noch mit der Klärung der Frage beschäftigt, wie weit Körper mit positivem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, also mit negativem b, die Formel $W = a \cdot e^{b/T}$ überhaupt noch befolgen. Wird der bei Zimmertemperatur gemessene Widerstand sehr viel kleiner als 1 Ohm · cm, so scheint die Widerstandstemperaturabhängigkeit nicht mehr durch diese Formel ausdrückbar zu sein.

Es kann aus unseren Versuchen geschlossen werden, daß die gleichsinnige Änderung von B und W parallel geht mit der Zahl der bekannten ausgebauten bzw. eingebauten Metalloidatome. *Ungesättigte* Verbindungen der niedrigsten bekannten Wertigkeitsstufe, wie Cu J, Cu_2O, NiO, CoO, UO_2 u. a. zeigen eine Widerstandserniedrigung durch *zusätzlichen Einbau* von Metalloidatomen, *gesättigte* Verbindungen wie WO_3, ZnO, CdO, TiO_2 u. a. zeigen eine Widerstandserniedrigung *durch Ausbau* von Metalloidatomen[1]). Mit der willkürlichen Änderung des Metalloidgehaltes geht also eine Änderung der Konzentration der nach E. Friederich die Leitfähigkeit bedingenden Wertigkeitselektronen parallel, unabhängig davon, ob diese Wertigkeitselektronen frei werden in dem Gitter gesättigter Verbindungen oder betätigt werden in dem Gitter ungesättigter Verbindungen der niedrigsten bekannten Wertigkeitsstufe[2]); über den Vorgang der Elektronenbewegung

---

[1]) In diesem Zusammenhang soll kurz auf unsere Messungen der Leitfähigkeit in Zusammenhang mit der Elektronenemission von BaO hingewiesen werden (W. Meyer u. A. Schmidt, ZS. f. techn. Phys. **13**, 137, 1932). In Anlehnung an die vorliegenden Versuche kann man annehmen, daß das aktive, Elektronen emittierende Bariumoxyd, das wir als ein Suboxyd, d. h. ungesättigtes Oxyd, unbekannter Zusammensetzung ansehen, bereits durch einen mengenmäßig geringen Entzug von Sauerstoffatomen entstehen kann. Durch diesen Sauerstoffentzug wurde nicht nur der Widerstand des BaO stark vermindert, sondern auch gleichzeitig die Emission stark erhöht. Vielleicht wird auch das b der Formel für die thermische Elektronenemission bei Halbleiterstoffen in ähnlicher Weise beeinflußt von der Konzentration der freien Wertigkeitselektronen wie das b der Widerstandsformel $W = a \cdot e^{b/T}$. Genau so wie sich die Meßwerte bei der Elektronenemission durch die einfache Formel $i = a \cdot e^{-b/T}$ wiedergeben lassen, läßt sich auch die Temperaturwiderstandsabhängigkeit der Halbleiterstoffe durch eine Formel $W = a\,T^2 \cdot e^{b/T}$ darstellen, die der für die Elektronenemission gültigen Formel völlig ähnlich ist. Sicherlich ist diese Ähnlichkeit jedoch nur von formaler Bedeutung, da in dem einen Falle die Elektronen sich innerhalb einer Phase bewegen, in dem anderen Falle jedoch durch eine Phasengrenze treten.

[2]) Vorstellbar ist es auch, daß Wertigkeitselektronen frei werden durch Ausbau von Metalloidatomen aus dem Gitter ungesättigter Verbindungen der niedrigsten bekannten Wertigkeitsstufe, etwa $Cu_2O - xO$ oder $NiO - xO$. Hier müßte man dann ebenfalls starke Widerstandsabnahme erwarten. Ähnliches mit zusätzlichem Metalloideinbau bei gesättigten Verbindungen wäre auch denkbar. Solche Fälle sind jedoch bisher mit Sicherheit nicht festgestellt worden. Wahrscheinlich ist die Leitfähigkeit von Ag_2S, Ag_2Se, Ag_2Te, deren elektronische Natur Tubandt und seine Mitarbeiter jüngst experimentell festgestellt haben, durch ein geringes Minus des Metalloidgehaltes dieser Verbindungen bedingt. Das gleiche gilt für PbS. Diese Verbindungen haben bezüglich des Metallatoms die niedrigste bekannte Wertigkeitsstufe; tatsächlich nehmen sie auch durch Metalloidaufnahme an Widerstand stark zu. Vielleicht sind auch einige Versuche von M. Le Blanc, H. Sachse und G. Schöpel, Ann. d. Phys. **17**, 334, 1933 in diesem Sinne zu deuten.

in solchen Verbindungen hat sich C. Wagner[1]) einleuchtende Vorstellungen gemacht.

Innerhalb der Temperaturbereiche, in denen die Formel $W = a e^{b/T}$ gilt, nehmen wir auf Grund unserer Versuche die Konzentration der Leitfähigkeitselektronen als konstant an, im Gegensatz zu den früher gültigen Anschauungen. Wie auch schon von anderer Seite vermutet wurde, ist die Konstante b sicherlich eine zusammengesetzte Größe. Es ist nun bemerkenswert, daß diese Größe, wie besonders die Versuche an ein und denselben WO_3- bzw. UO_2-Körpern mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt zeigen, so stark von der Konzentration der Leitfähigkeitselektronen beeinflußt wird. Nach den bisher gebräuchlichen Anschauungen enthält die Größe b die Ablösearbeit der Elektronen. Um dann bei der Konstanz der Elektronenkonzentration die starke Temperaturabhängigkeit des Widerstandes zu deuten, ist vielleicht die Annahme berechtigt, daß die Ablösearbeit temperaturabhängig ist[2]). Wird die Konstante b gleich Null, ist also keine Temperaturabhängigkeit vorhanden, so sind die Elektronen frei. Dies tritt bei einem spezifischen Widerstand von der Größenordnung von 1 Ohm · cm für $T = 293^0$ ein und ist offenbar unabhängig von der Zusammensetzung der Stoffe. Wird der Widerstand merklich kleiner, überschreitet die Elektronenkonzentration eine bestimmte Grenze, so ist bei diesen Körpern b negativ, vielleicht deshalb, weil die Zahl der gestörten Gitterstellen und die Wärmeschwingungen der an diesen Stellen sitzenden Atome oder Atomgruppen zu groß wird und die Elektronenbewegung behindert.

Wie einige allerdings noch sehr oberflächlich ausgeführte Versuche zeigen, ist die Änderung der Konzentration der durch Ausbau von Metalloidatomen freigemachten Wertigkeitselektronen, die beim Wolframtrioxyd eine Widerstandserniedrigung (gemessen bei 20^0 C) von 10^5 Ohm · cm auf 10^{-1} Ohm · cm bedingen, nur gering. Auf 100 WO_3-Moleküle kommt bei

---

[1]) C. Wagner, ZS. f. phys. Chem. (B) **22**, 181, 1933; ZS. f. Elektrochem. **39**, 543, 1933.

[2]) Diese Vermutung findet darin eine Stütze, daß Körper mit an sich sehr hohem Temperaturkoeffizienten und sehr großem Wert für B den durch die Formel $W = a \cdot e^{b/T}$ ausdrückbaren Temperaturgang des Widerstandes ändern, wenn durch Temperatursteigerung der spezifische Widerstand schließlich Werte von der Größenordnung 1 Ohm · cm erreicht. B wird dann stetig kleiner, die Kurve log W gegen $1/T$ verläuft mehr und mehr parallel zur $1/T$-Achse, der Widerstand wird merklich unabhängig von der Temperatur, genau wie bei den Körpern, die schon bei Zimmertemperatur spezifische Widerstandswerte von der Größenordnung 1 Ohm · cm haben. Leider ist dies Verhalten noch an zu wenig Beispielen erhärtet, um es als allgemeine Regel anzusprechen.

10^{-1} Ohm · cm vielleicht nur 1 Leitfähigkeitselektron. Bei TiO_2 scheinen die Verhältnisse ähnlich zu liegen[1]).

Überschlagsrechnungen zeigen, daß bei diesem Widerstandswert die Dichte der die Leitfähigkeit bedingenden Wertigkeitselektronen vergleichbar ist mit der Dichte der Gase bei Zimmertemperatur und einem Druck von einigen Atmosphären. Faßt man die Elektronen in den Körpern als ideales Gas auf, so ist es naheliegend, den Schluß zu ziehen, daß bis zu diesen Elektronenkonzentrationen die Elektronen die idealen Gasgesetze befolgen. Bei merklich geringeren spezifischen Widerständen, also merklich höheren Elektronenkonzentrationen kann man vielleicht das Elektronengas als entartet ansprechen, die Formel $W = ae^{b/T}$ verliert dann auch anscheinend ihre Gültigkeit. Sommerfeld[2]) berechnete nach der Fermistatistik die Energieverteilung der Elektronen in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Konzentration. In der Verteilungsfunktion spielt eine Größe A eine wichtige Rolle, die ein Maß dafür ist, ob das Elektronengas entartet ist oder nicht. Es ist

$$A = n \frac{h^3}{2} (2\pi m K T) - \frac{3}{2}.$$

n = Konzentration, h = Plancksches Wirkungsquantum, m = Masse eines Elektrons, k = Boltzmannsche Konstante.

Ist $A \gg 1$, so liegt Entartung des Elektronengases vor; für Silber wurde z. B. etwa 2350 berechnet, für $T = 300^0$, n wurde gleich der Anzahl der Atome gesetzt. Ist $A \ll$ als 1, so liegt keine Entartung vor. Offenbar liegt WO_3 mit einem spezifischen Widerstand von etwa 1 Ohm · cm ($T = 293^0$) in dem Übergangsgebiet mit $A \sim 10$. Bemerkenswert ist, daß für die Größe b hier auch ein Übergangsgebiet von positiven zu negativen Werten vorliegt[3]).

---

[1]) Diese Zahlen werden mit allem Vorbehalt gegeben, sie bedürfen noch einer eingehenden Prüfung.

[2]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 13, 1928.

[3]) Es ist durch die Arbeiten von E. Friederich bekannt geworden, daß polar zusammengesetzte Verbindungen der allgemeinen Formel xy, die auf ein Molekül eine freie Wertigkeit, also im Sinne unserer Anschauungen ein Leitfähigkeitselektron besitzen, Widerstandswerte von der Größe der der Metalle haben. Wie E. Friederich vermutete und wie es die Messungen von Meissner daraufhin auch erwiesen haben, zeigt ein großer Teil dieser Verbindungen bei tiefer Temperatur sogar Supraleitfähigkeit. Es errechnen sich bei diesen Körpern Werte für A, die vergleichbar sind mit denen der Metalle. (Vgl. hierzu auch W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930.)

Von dem weiteren Ausbau dieser und anderer naheliegender theoretischer Erörterungen, auch solcher über die Deutung der Konstanten a und b, soll zunächst noch abgesehen werden. Man kann nämlich die Ansicht vertreten, daß die Widerstandsänderung nicht nur auf eine Änderung des Metalloidgehaltes innerhalb der Kristalle zurückzuführen ist, sondern daß hierbei die durch Kristallkorngröße und Porenvolumen bedingten freien Oberflächen ebenfalls eine Rolle spielen. Das Porenvolumen der hier benutzten Körper lag zwischen 20 und 30%. Möglicherweise sind die unterschiedlichen Werte der a-Konstanten auf die Änderung des Metalloidgehaltes dieser freien Oberflächen zurückzuführen[1]). Wir sind mit der Klärung dieser Fragen an einer Reihe zum Teil hier noch nicht behandelter Stoffe beschäftigt und hoffen besonders im Zusammenhang mit den Messungen der Hallkonstanten und der Wärmeleitfähigkeit absolute Zahlen über die Konzentration der freien Wertigkeitselektronen machen zu können.

Abschließend soll gesagt werden, daß die bisher an gesättigten Oxyden, wie V_2O_5, PbO_2[2]), Bi_2O_5, MnO_2 und anderen beobachteten, zum Teil schon bei Zimmertemperatur sehr hohen Leitfähigkeiten anscheinend keine Stoffkonstanten sind, sondern bedingt sind durch ein häufig mit den üblichen analytischen Mitteln nicht nachweisbares Minus des Metalloidgehaltes. Da seinerzeit diese Wirkung des verminderten Metalloidgehaltes bei gesättigten Verbindungen noch nicht bekannt war, so mußten diese Stoffe in unseren oben angeführten Arbeiten als Ausnahmen besonders

---

[1]) Man kann sich vorstellen, daß nicht beanspruchte Wertigkeitselektronen in gesättigten Verbindungen oder überschüssig beanspruchte Wertigkeitselektronen in ungesättigten Verbindungen an freien Oberflächen eine andere, vielleicht größere Wirkung auf die Widerstandsänderung haben als solche innerhalb des Kristallgitters. Es wäre danach weiterhin durchaus möglich, daß hier Beziehungen zwischen dem Widerstand und der bekannten, von der Vorbehandlung abhängigen, katalytischen Wirksamkeit mancher Oxyde bestehen. Versuche von Wo. Ostwald (Kolloid-ZS. **57**, 7, 1931 und **51**, 370, 1930) weisen auf einen solchen Zusammenhang hin.

[2]) PbO_2 z. B. ist mit Sicherheit in der idealen stöchiometrischen Zusammensetzung überhaupt noch nicht hergestellt worden. Man kann annehmen, daß die bisher untersuchten PbO_2-Körper tatsächlich eine Zusammensetzung hatten, die der Formel $PbO_{1,9}$ bis $PbO_{1,95}$ entspricht [vgl. hierzu M. Le Blanc u. E. Eberius, ZS. f. phys. Chem. (A) **160**, 69, 1932]. Aus der Zahl der gemäß dieser Zusammensetzung nicht beanspruchten Wertigkeitselektronen errechnen sich für das A der Sommerfeldschen Gleichung der Energieverteilung der Elektronen Werte, die zwischen 100 und 200 liegen, also $\gg 1$. Das Elektronengas ist danach entartet. Tatsächlich sind die Leitfähigkeitseigenschaften von PbO_2 durchaus metallischer Natur. Der spezifische Widerstand bei 0° C beträgt $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm · cm. Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes ist positiv (W. Palmaer, ZS. f. Elektrochem. **29**, 415, 1923).

behandelt werden. Wahrscheinlich sind die gesättigten Verbindungen, wie auch schon Gudden vermutete, ähnlich wie die ungesättigten Verbindungen der niedrigsten bekannten Wertigkeit, im Idealgitter alle Isolatoren; die früher von E. Friederich aufgestellte Regel, Leitfähigkeit in anorganischen Stoffen tritt nur dann auf, wenn freie Wertigkeitselektronen vorhanden sind, bekommt damit einen breiteren Gültigkeitsbereich.

Zusammenfassung. Für eine Reihe von Stoffen verschiedener Zusammensetzung werden die Werte für $W_{(T=293^0)}$, a und $B = b \cdot \log e$ der Widerstandstemperaturfunktion

$$W = a e^{b/T}$$

angegeben. Die Konstante a streut innerhalb eines bestimmten Bereiches regellos, b und W zeigen also unabhängig von der Zusammensetzung der Stoffe einen, wenn auch mit beträchtlicher Streuung behafteten Gang. Bei einigen Verbindungen konnte an ein und demselben Versuchskörper der Widerstand um Zehnerpotenzen geändert werden. Damit änderte sich im wesentlichen und einsinnig nur die Konstante b, während a innerhalb eines verhältnismäßig kleinen Bereiches streute. Aus der mit der Änderung des Metalloidgehaltes verbundenen gleichzeitigen und gleichsinnigen starken Änderung von b und W wird der Schluß gezogen, daß der Absolutwert der Größe b in starkem Maße von der Konzentration der nach E. Friederich die Leitfähigkeit bedingenden Wertigkeitselektronen beeinflußt wird. An diese Ergebnisse werden einige theoretische Betrachtungen geknüpft.

Herrn Hans Neldel, der einen großen Teil der Messungen ausführte, bin ich für seine Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Nachtrag bei der Korrektur. In neuester Zeit erschien eine Arbeit von E. Engelhard[1]), in der Leitfähigkeits- und Halleffektsmessungen an Kupferoxydulkörpern mit verschiedenem Sauerstoffgehalt, also verschiedenen Widerstandswerten wiedergegeben werden. Die Arbeit, die auch die bestehenden theoretischen Grundlagen eingehend behandelt, ist unter ganz ähnlichen Gesichtspunkten wie die vorliegende zusammengestellt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ist für den Fall des hier nicht untersuchten Kupferoxyduls aus den Meßergebnissen ein Zusammenhang zwischen b und W nicht zu ersehen. Wie E. Engelhard selbst feststellt und auch eingehender erörtert, zeigen die

[1]) E. Engelhard, Ann. d. Phys. **17**, 501, 1933.

Kupferoxydulkörper nach der Entziehung von Sauerstoff mikroskopisch nachweisbare Kupferabscheidungen im Inneren; es wird ferner auch angenommen, daß nach der Sauerstoffbeladung ein Kupferoxydgehalt des Oxyduls möglich ist. Neben den Unregelmäßigkeiten des Gitters innerhalb der molekularen Abmessungen liegen hier also auch größere Fremdkörperbeimischungen vor. Es ist durchaus möglich, daß hierdurch ein bestehender Zusammenhang zwischen b und W verwischt worden ist. Dies kann um so mehr angenommen werden, als wahrscheinlich die elektrischen Eigenschaften des Kupferoxyduls in der näheren Umgebung eines eingesprengten Kupferkorns andere sind als die in der weiteren Umgebung eines solchen Korns. In Anlehnung an die an Kupferoxydul-Sperrschichtgleichrichter ausgeführten Messungen[1]) darf man mit wachsender Entfernung von der Oberfläche eines Kupferkorns einen wachsenden Sauerstoffgehalt des Oxyduls annehmen. Es wäre danach also möglich, daß die räumlichen Abmessungen, in denen stark elektrisch unterschiedliches Verhalten vorhanden ist, größer sind als sie sich aus dem miskroskopischen Bild ergeben.

Osram Werk A, Versuchsabteilung.

[1]) W. Meyer und A. Schmidt, ZS. f. techn. Phys. **14**, 11, 1933; F. Waibel und W. Schottky, Die Naturwissensch. **20**, 297, 1932 und Phys. ZS. **33**, 583, 1932.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Einige Bemerkungen zum Problem der Neutronen und positiven Elektronen.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 26. Juli 1933.)

Die vom Verfasser aufgestellte Hypothese der elementaren Unschärfen gestattet eine Vorausberechnung der Masse und des Radius des Neutrons aus den universellen Konstanten h, c, G, die mit den direkten Messungen vollkommen übereinstimmt. Die Hypothese läßt ferner das Auftreten von positiven Elektronen unmittelbar verstehen und sagt die Existenz von negativen Protonen voraus. Für die außerordentlich geringe Häufigkeit des Vorhandenseins dieser beiden Partikelsorten in den uns zugänglichen Gebieten wird ein einfacher Erklärungsversuch gegeben.

1. In einer Reihe von Arbeiten[1]) habe ich, fußend auf dem Boden der Heisenbergschen Unschärferelationen und der Eddingtonschen Theorie des Elektrons eine „Hypothese der elementaren Unschärfen" aufgestellt und ihre Folgerungen ausgeführt. Die Theorie läßt sich, wie sich zeigt, auf eine elektrisch neutrale Elementarpartikel, das Neutron, anwenden und gestattet, die Masse m_n und den Radius r_n dieses Gebildes aus den universellen Konstanten h, c und G (h = Wirkungsquantum, c = Lichtgeschwindigkeit, G = Gravitationskonstante) zu berechnen. Die entsprechenden Formeln lauten:

$$m_n = \frac{1}{16^{16}} \sqrt{\frac{h\,c}{\pi G}}, \tag{1}$$

$$r_n = \frac{h}{m_0\,c}\left(1 + \frac{1}{\mu}\right) \tag{2}$$

(μ = Verhältnis von Protonen- zur Elektronenmasse).

Aus der Theorie läßt sich weiterhin schließen, daß beim Zerfall des Neutrons in eine positive und eine negative elektrische Elementarpartikel das Massenverhältnis μ dieser Partikel bei gegebener Elementarladung e nur einen ganz bestimmten Wert annehmen kann, nämlich

$$\mu = \frac{32}{15}\frac{h\,c}{e^2} - 2 = \frac{32}{15}\cdot\frac{2\,\pi}{\alpha} - 2 \tag{3}$$

(α = Sommerfeldsche Feinstrukturkonstante).

[1]) R. Fürth, ZS. f. Phys. **57**, 429, 1929; Naturwissensch. **17**, 688, 728, 1929; Phys. ZS. **30**, 895, 1929.

Seit dem Erscheinen der oben zitierten Arbeiten sind die darin enthaltenen Ideen von einer Reihe von Autoren in verschiedener Richtung weitergebildet worden[1]). Ferner ist inzwischen bekanntlich die Existenz des Neutrons durch die Versuche von Chadwick, I. Curie und Joliot und zahlreicher Nachfolger einwandfrei festgestellt und die Rolle des Neutrons als wichtiger, selbständiger Elementarbaustein der Materie erkannt worden; so haben unter anderen Heisenberg[2]) und Landé[3]) bereits detaillierte Schemata des Aufbaues der Atomkerne aus Neutronen entwickelt. Im folgenden sollen noch einige numerische Berechnungen und eine Überlegung über die Beziehung der Theorie zu den kürzlich entdeckten positiven Elektronen angeführt werden, die im Verein mit d' oben erwähnten Tatsachen für die Richtigkeit dieser Theorie zu sprechen scheinen.

2. Es sollen zunächst die Formeln (1), (2) und (3) einer neuerlichen Prüfung unter Zugrundelegung der verläßlichsten derzeit zur Verfügung stehenden Zahlenwerte der universellen Konstanten unterzogen werden, die aus der sehr sorgfältigen und gründlichen Analyse der genauesten Messungen durch Birge[4]) hervorgehen. Die benötigten Zahlenwerte sind die folgenden:

$$h = (6{,}544 \pm 0{,}009) \cdot 10^{-27},$$
$$c = (2{,}997\,96 \pm 0{,}000\,04) \cdot 10^{10},$$
$$G = (6{,}664 \pm 0{,}002) \cdot 10^{-8},$$
$$1/\alpha = 137{,}307 \pm 0{,}048.$$

Aus ihnen berechnen wir nach den Formeln (1), (2) und (3) die folgenden theoretischen Werte für m_n, r_n und μ:

$$m_n = (1{,}659 \pm 0{,}001) \cdot 10^{-24},$$
$$r_n = (1{,}316 \pm 0{,}002) \cdot 10^{-13},$$
$$\mu = 1838{,}5 \pm 0{,}6.$$

Zum Vergleich stehen uns die folgenden experimentellen Werte zur Verfügung.

---

[1]) H. Greinacher, ZS. f. Phys. **60**, 285, 1930; H. T. Flint, Proc. Phys. Soc. London **42**, 239, 593, 1930; H. S. Allen, Nature **12**, 662, 1931; M. Born, ZS. f. Phys. **69**, 141, 1931; G. Wataghin, ebenda **65**, 285, 1930; **66**, 650, 1930; C. R. **191**, 763, 1930; L. Schames, ZS. f. Phys. **81**, 270, 1933. Die in dieser Arbeit entwickelten Gedankengänge zeigen eine außerordentliche Ähnlichkeit mit denen des Verfassers, dessen Arbeiten jedoch nicht zitiert sind.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **77**, 1, 1932; **78**, 156, 1932; **80**, 587, 1933.

[3]) A. Landé, Phys. Rev. **43**, 620, 624, 1933.

[4]) R. T. Birge, Phys. Rev. **40**, 207, 228, 319, 1932; R. T. Birge, Values of the General physical constants. Phys. Rev. Suppl. 1929.

Für die Masse des H-Atoms gilt nach Birge der derzeit genaueste Wert

$$m_H = (1{,}662 \pm 0{,}002) \cdot 10^{-24},$$

der mit m_n innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen vollkommen übereinstimmt.

Auf wellenmechanischem Wege hat ferner vor kurzem I. Rabi[1]) aus Messungen von Dunning und Pegram[2]) über die Durchlässigkeit von zehn Elementen für Neutronenstrahlen einen für die Zerstreuung der Neutronen in der Materie gültigen effektiven Neutronenradius

$$r_n = (1{,}31 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-13}$$

berechnet, der mit r_n wiederum innerhalb der Fehlergrenzen zusammenfällt.

Schließlich entnehmen wir aus dem von Birge als derzeit genauesten Wert der spezifischen Elektronenladung angegebenen Wert

$$e/m_e = (1{,}7611 \pm 0{,}0009) \cdot 10^7 \text{ a. el. magn. E.}$$

und aus

$$e/m_H = 9574 \pm 0{,}7 \text{ a. el. magn. E.}$$

den experimentellen Wert von μ gemäß

$$\mu = \frac{m_p}{m_e} = \frac{m_H}{m_e} - 1 = \left(\frac{e}{m_e}\right) : \left(\frac{e}{m_H}\right) - 1$$

zu

$$\mu = 1838{,}4 \pm 1,$$

der wiederum mit dem oben angegebenen theoretischen Wert von μ innerhalb der Fehlergrenzen identisch ist.

Im Gegensatz hierzu liefert die neueste Theorie von Eddington[3]) für μ den Wert 1847,6, der, wie man sieht, mit den Beobachtungen nicht verträglich ist, wie auch schon von Bond[4]) bemerkt wurde.

Es scheint mir fast undenkbar, daß die mit dem Experiment in so vollkommener Übereinstimmung stehende Berechnung der drei Größen m_n, r_n und μ aus einer einheitlichen Theorie ohne Hinzuziehung willkürlicher Konstanten, d. h. die Zurückführung auf die Größen h, c, G und e auf einem Zufall beruhen konnte[5]); pflegt man doch sonst in der neueren theoretischen

---

[1]) I. I. Rabi, Phys. Rev. **43**, 838, 1933.

[2]) J. R. D. Dunning u. G. B. P. Pegram, Phys. Rev. **43**, 497, 1933.

[3]) A. Eddington, Nature **126**, 942, 1930; Proc. Cambridge Phil. Soc. **27**, 15, 1931; Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 524, 1931.

[4]) W. N. Bond, Nature **127**, 164, 1931.

[5]) Den von Born (a. a. O.) erhobenen Einwand, daß die erwähnte glänzende Übereinstimmung durch willkürliche, der Theorie zugrundeliegende Annahmen bewirkt sei, kann ich nicht anerkennen. Überdies waren mir bei der Ausarbeitung der Theorie die genauen Werte der Konstanten gar nicht zur Hand; erst die nachträgliche Einsetzung derselben zeigte die Leistungsfähigkeit der Theorie.

Physik meist recht grobe Annäherung zwischen theoretischen und experimentellen Daten als solide Stütze einer Theorie zu betrachten.

3. Ein weiterer Umstand, der für die Hypothese der elementaren Unschärfen zu sprechen scheint, ist in der Entdeckung des „positiven Elektrons", d. h. eines Elementarteilchens mit einer Masse von der Größenordnung der Elektronenmasse und einer positiven Elementarladung durch Anderson[1]) und Blackett und Occhialini[2]) zu sehen. Nach dieser Hypothese ist es nämlich zwar, wie bereits in einer früheren Arbeit hervorgehoben wurde[3]), zu verstehen, daß bei der Spaltung eines Neutrons in eine positive und eine negative Partikel das Massenverhältnis ein ganz bestimmtes, nämlich das oben berechnete μ sein muß, es ist hingegen durchaus nicht zu verstehen, warum dabei stets das *negativ* geladene Teilchen die *kleinere* und das *positiv* geladene die *größere* Masse haben soll, wie es dann der Fall wäre, wenn es nur negative Elektronen und positive Protonen gäbe. Das Vorhandensein von positiven Elektronen (von Anderson Positronen genannt) würde diese, in der Unsymmetrie zwischen positiver und negativer Elementarladung liegende Schwierigkeit aus dem Wege räumen und sich durch Zerspaltung von Neutronen in positive Elektronen und negative Protonen erklären lassen, wobei wieder das Massenverhältnis Proton : Elektron gleich μ sein müßte. Auf diese Möglichkeit weist auch Anderson in seiner Arbeit hin. Zwar hat man bisher ein negatives Proton noch nicht auffinden können, was jedoch die Möglichkeit seiner Existenz nicht ausschließt.

Daß die positiven Elektronen wirklich durch Abspaltung aus Neutronen entstehen, wird dadurch plausibel gemacht, daß solche positiven Elektronen beim Bombardement von Materie mit Neutronenstrahlen auftreten, wie bereits auf früheren Aufnahmen von Curie und Joliot[4]) mit der Wilsonkammer zu sehen ist und neuerdings explizit von Meitner und Philipp[5]) ebenfalls an Wilsonaufnahmen gezeigt werden konnte.

Die nicht wegzuleugnende Tatsache, daß es dennoch auf der Welt in überwiegend großer Menge *negative* Elektronen und *positive* Protonen gibt, läßt sich, wie mir scheint, zwanglos in der folgenden Weise verstehen. Denken wir uns ein abgeschlossenes, aus einer gewissen Zahl positiver und

[1]) C. D. Anderson, Science **76**, 238, 1932; Phys. Rev. **43**, 491, 1933.
[2]) P. M. S. Blackett u. G. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.
[3]) R. Fürth, Phys. ZS. **30**, 895, 1929.
[4]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **194**, 1229, 1932; **196**, 1105, 1933.
[5]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **21**, 286, 1933.

negativer Elektronen und Protonen bestehendes System, das als Ganzes elektrisch neutral sein soll, sich selbst überlassen. Es wird dann wegen der gegenseitigen Anziehung zwischen positiven und negativen Teilchen eine gewisse Wahrscheinlichkeit für die Vereinigung zweier solcher Partikel unter Bildung eines neutralen Gebildes bestehen. Die Vereinigung von einem negativen Elektron mit einem positiven Proton führt nun nach unserer Hypothese ebenso wie die Vereinigung eines positiven Elektrons mit einem negativen Proton zur Bildung eines Neutrons; hingegen kann die Vereinigung eines negativen mit einem positiven Elektron oder eines negativen mit einem positiven Proton nicht zur Bildung eines Neutrons führen, da ein solches nach dieser Hypothese nur dann bestehen kann, wenn die beiden Bestandteile das Massenverhältnis μ haben. Da demnach bei einem Vereinigungsprozeß der letzteren Art ein materielles Teilchen nicht entstehen kann, werden wir schließen, daß die bei der Vereinigung frei werdende Energie in Strahlung umgewandelt wird, die beiden zusammentretenden Teilchen zerstrahlen also.

Nach einer genügend großen Zeit werden wir demnach in unserem System offenbar nurmehr Neutronen, Strahlung und *eine* Sorte von Protonen und ebensoviele Elektronen der *anderen* Sorte auffinden. Sehen wir unser lokales Sternsystem als ein solches abgeschlossenes System an, so zeigt die obige Überlegung, daß sich darin von selbst nach genügend langer Zeit ein Zustand einstellen wird, wie er tatsächlich vorliegt; nämlich Existenz von nur einer Sorte Protonen von einem Ladungsvorzeichen und einer Sorte Elektronen vom entgegengesetzten Ladungsvorzeichen in überwiegender Menge. (Daß es gerade positive Protonen und negative Elektronen sind, ist natürlich reine Konvention!) Unter besonderen Umständen, z. B. beim Auftreffen eines Neutrons genügend großer Geschwindigkeit auf Materie kann dann zwar auch hier eine Zerspaltung des Neutrons in ein positives Elektron und ein negatives Proton stattfinden; die Lebensdauer dieser Partikel ist aber sicher sehr beschränkt. Denn wenn sie nicht, was sehr unwahrscheinlich ist, wieder miteinander zu einem Neutron zusammentreten, werden sie in Kürze durch Zusammentreffen des ersteren mit einem gewöhnlichen, negativen Elektron und des letzteren mit einem positiven Proton wie oben auseinandergesetzt wurde, zerstrahlen und daher als materielle Partikel verschwinden müssen.

Es erscheint natürlich durchaus möglich, daß in anderen Teilen des Weltraumes, die unserem lokalen Sternsystem nicht angehören, die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen, daß dort also außer Neutronen nur negative Protonen und positive Elektronen vorkommen. Die Tatsache,

daß das positive Elektron gerade an Nebelkammeraufnahmen von Höhenstrahlen entdeckt wurde, könnte vielleicht dahin gedeutet werden, daß die kosmische Ultrastrahlung unter anderem auch solche, von anderen Teilen der Fixsternwelt herkommende Partikel enthält. Der größte Teil dieser Strahlung müßte übrigens in den obersten Schichten der Atmosphäre zerstrahlen und daher zur Entstehung einer Ultragammastrahlung Anlaß geben, deren Existenz als wichtiger Bestandteil der kosmischen Ultrastrahlung neuerdings wieder durch Versuche und darauf aufgebaute Überlegungen von Millikan[1]) und Regener[2]) sichergestellt erscheint.

Prag, im Juli 1933.

---

[1]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **43**, 661, 1933.
[2]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

Die Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Thalliumfluoreszenz.

Von **W. Hanle** in Jena.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933.)

Es wird gezeigt, daß die durch die Thalliumlinie 3776 erregte grüne Fluoreszenz der Thalliumlinie 5350 bei zirkular polarisierter Einstrahlung ebenfalls zirkular polarisiert ist, jedoch mit umgekehrtem Drehungssinn.

In einer früheren Arbeit[1]) hat der Verfasser die *Fluoreszenz von Natriumdampf* bei zirkular polarisierter Einstrahlung der *D*-Linien untersucht und festgestellt, daß die Fluoreszenz beider *D*-Linien praktisch vollständig zirkular polarisiert ist, und zwar im gleichen Sinne wie das eingestrahlte Licht. Der Drehsinn der Zirkularpolarisation blieb, wie dies klassisch selbstverständlich ist, bei der Fluoreszenz erhalten. Quantentheoretisch ergab sich das gleiche Bild. In dieser Arbeit wurde auch betont, daß dies nicht für alle Fluoreszenzen zu erwarten ist, z. B. nicht für die Thalliumfluoreszenz.

Später haben dann der Verfasser und andere Autoren die *Streustrahlung* bei zirkular polarisierter Einstrahlung untersucht[2]) und festgestellt, daß bei zirkularer Einstrahlung die Rayleighlinien wieder im gleichen Sinn zirkular polarisiert sind, die Schwänze der Rayleighlinien (Rotationsfeinstruktur) dagegen verkehrt zirkular polarisiert, und daß von den stark frequenzverschobenen *Ramanlinien* (Schwingungsstruktur) ein Teil richtig, ein Teil aber verkehrt zirkular polarisiert ist. Bei dieser Gelegenheit wurde beiläufig vom Verfasser bemerkt, daß bei der Fluoreszenz etwas derartiges nie beobachtet und wenigstens bei der Atomfluoreszenz auch nicht zu erwarten sei. Diese Meinung hat sich bei näherer Überlegung als Täuschung erwiesen; daher soll im folgenden ein Fall der Atomfluoreszenz behandelt werden, bei welchem tatsächlich bei zirkular polarisierter Einstrahlung das Fluoreszenzlicht im anderen Sinn zirkular polarisiert ist, und zwar gerade der oben erwähnte Fall der Thalliumfluoreszenz.

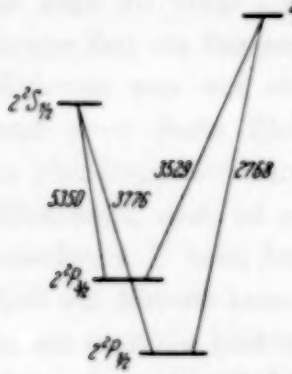


Fig. 1. Vereinfachtes Termschema von Thallium.

[1]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **41**, 164, 1927.

[2]) W. Hanle, Ann. d. Phys. **11**, 885, 1931; **15**, 345, 1932; R. Bär, Helv. Phys. Acta **4**, 131, 1931.

Bestrahlt man Thalliumdampf mit der ultravioletten Linie 2768, so sendet er Licht der beiden Thalliumlinien 2768 und 3529 aus (siehe das Termschema Fig. 1). Die Polarisation dieser Fluoreszenz bei linear polarisierter Einstrahlung ist von Gülke[1]) untersucht worden. Bei zirkular polarisierter Einstrahlung ist nichts besonderes zu erwarten. Bestrahlt man den Thalliumdampf mit Licht der ultravioletten Linie 3776, so strahlt er außer dieser Linie selbst noch die bekannte grüne Thalliumlinie 5350 aus (siehe das Termschema). Diese grüne, durch die ultraviolette Linie erregte Thalliumfluoreszenz wurde nun auf zirkulare Polarisation untersucht.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 2. Als Erregerlichtquelle diente eine mit Argon gefüllte Thalliumbogenlampe von Osram, die mit 220 Volt

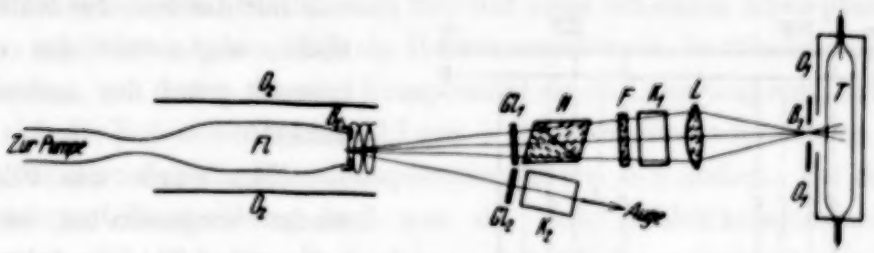


Fig. 2. Versuchsanordnung.

Wechselstrom getrieben und in einem Ofen O_1 auf die zur Verdampfung nötige Temperatur gebracht wurde. Die Zündung der Lampe erfolgte durch einen Hochfrequenzentladungsstoß. Das durch die Blende B_1 begrenzte Licht der Thalliumlampe wurde durch eine Linse L auf das Fluoreszenzgefäß Fl konzentriert. Die Kupfersulfatküvette K_1 diente zur Abhaltung der Wärmestrahlung; durch das Schottsche Ultraviolettfilter F wurde die sichtbare Strahlung, insbesondere das grüne Thalliumlicht weggefiltert, während die ultraviolette Erregerlinie 3776 hindurchgelassen wurde. Durch den Nicol N wurde das Licht linear polarisiert und von dem $\lambda/4$-Glimmerplättchen Gl_1 zirkular polarisiert. Das Fluoreszenzgefäß Fl war aus Schottglas angefertigt, an dem einen Ende war ein planes Fenster aufgeschmolzen, das andere Ende stand ständig mit der Hochvakuumpumpe in Verbindung. Es enthielt einige Tropfen metallischen Thalliums und befand sich in einem elektrischen Ofen. Damit sich das Thallium nicht an der Eintrittsseite des Lichtes niederschlug, war im Ofen O_2 selbst vor dem Fenster noch eine weitere Heizspirale angebracht. Das Fenster war mit einer als Blende dienenden Kappe B_2 mit rechteckigem Ausschnitt bedeckt.

Das Fluoroszenzlicht wurde in etwa 10^0 Neigung zur Primärlichtrichtung beobachtet. Es durchsetzte zunächst ein zweites $\lambda/4$-Plättchen

[1]) R. Gülke, ZS. f. Phys. **56**, 524, 1929.

Gl_2, welches zur Umwandlung von zirkular polarisiertem Licht in linear polarisiertes Licht diente, und dann einen Kalkspat K_2, der zwei zueinander senkrecht polarisierte Bilder der Blende B_2 gab und zur Feststellung der Polarisation diente.

Die Justierung der Apparatur geschah in folgender Weise. Das Filter F wurde entfernt, so daß auch das intensive grüne Licht der Thalliumlampe auf das Fluoreszenzgefäß fiel. In diesem Fall war das reflektierte Licht natürlich viel stärker als das Fluoreszenzlicht. Einstrahl- und Beobachtungsrichtung wurden nun so gewählt, daß das reflektierte Licht zur Beobachtung gelangte. Dieses mußte praktisch 100%ig zirkular polarisiert, und zwar mit dem gleichen Drehsinn wie das Primärlicht, sein. Tatsächlich war nur das eine der Kalkspatbilder, sagen wir das obere, intensiv grün, das andere fast dunkel.

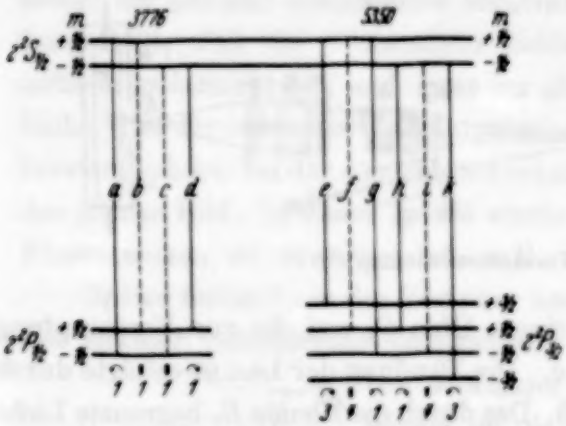


Fig. 3. Zeemanaufspaltungstermschema für die Thalliumlinien 3776 und 5350.

Nun wurde das Filter F wieder vorgeschaltet, so daß kein grünes Thalliumlicht mehr in das Fluoreszenzgefäß gelangte. Einstrahl- und Beobachtungsrichtung wurden etwas gedreht, damit überhaupt kein an dem Fenster des Fluoreszenzgefäßes reflektiertes Licht ins Auge gelangen konnte. Der Ofen wurde angeheizt und die von etwa 400° an sichtbare grüne Thalliumfluoreszenz beobachtet. Während im reflektierten Licht das obere der Kalkspatbilder weitaus intensiver war als das untere, war es jetzt umgekehrt. Das heißt, der Drehsinn der zirkularen Polarisation kehrt sich bei der Erregung der grünen Thalliumfluoreszenz durch die ultraviolette Thalliumlinie 3776 um.

Die Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Thalliumfluoreszenz ist theoretisch einfach zu verstehen. Bekanntlich erhält man ja die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung, indem man ein magnetisches Hilfsfeld einführt, das so gerichtet ist, daß es den Polarisationsgrad eines klassischen Resonators nicht verändert, und nun die Polarisation auf Grund der durch das Magnetfeld entstehenden Zeemanaufspaltungskomponenten ausrechnet. Bei zirkular polarisierter Einstrahlung muß man das Hilfsfeld in die Strahlrichtung legen, damit die Strahlung eines klassischen Rotators nicht geändert wird. Betrachtet man jetzt die Zeemanaufspaltungen der Thallium-

niveaus (Fig. 3), so wird bei linkszirkular polarisierter Einstrahlung der Linie 3776 die Komponente *a* in Fig. 3 von Thalliumdampf absorbiert und das Niveau mit der magnetischen Quantenzahl $m = +\frac{1}{2}$ angeregt. Das Fluoreszenzlicht der Linie 3776 enthält dann auch wiederum nur die Komponente *a* und ist demnach im gleichen Sinn (links) zirkular polarisiert. Für die Linie 5350 jedoch gibt es zwei Übergänge aus dem $m = +\frac{1}{2}$-Niveau, die im Intensitätsverhältnis 3 : 1 stehen. Und zwar gibt der stärkere Übergang (*e*) rechtszirkular polarisiertes, der schwächere (*g*) linkszirkular polarisiertes Licht. Das Fluoreszenzlicht ist also zu 50% rechtszirkular polarisiert, der Drehsinn hat sich bei der Fluoreszenz umgekehrt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Molekülfluoreszenz, z. B. des Jodmoleküldampfes. Strahlt man hier mit einer schmalen Absorptionslinie ein, so erhält man bekanntlich ein Resonanzspektrum, bestehend aus engen Dubletten, von denen die eine Komponente einem Übergang entspricht, bei dem sich die Rotationsquantenzahl um $+1$ ändert, die andere einem Übergang, bei dem sich die Rotationsquantenzahl um -1 ändert. Bei zirkular polarisierter Einstrahlung muß nun die eine Dublettkomponente des Fluoreszenzlichtes links-, die andere rechtszirkular polarisiert sein. Ein Versuch, auch bei der Molekülfluoreszenz diese Umkehrung der zirkularen Polarisation experimentell zu zeigen, scheiterte zunächst aus Intensitätsgründen. Doch liegen die Verhältnisse theoretisch so klar, daß sich wohl ein experimenteller Beweis erübrigt.

Diese Untersuchung wurde teilweise mit Mitteln der Notgemeinschaft durchgeführt, für die herzlichst gedankt wird.

Jena, 15. Juli 1933.

Die Trägheitslosigkeit des diamagnetischen Faradayeffekts.

Von **W. Hanle** in Jena.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933.)

Der diamagnetische Faradayeffekt, der als Begleiterscheinung des Zeemaneffektes in der Nähe von Absorptionslinien bei Gasen auftritt, zeigt bis zu den höchsten praktisch herstellbaren Frequenzen der magnetischen Wechselfelder (10^8 Hertz) keine Trägheit.

Der elektrische Kerreffekt zeigt bei Frequenzen von der Größenordnung 10^8 Hertz eine Abnahme infolge der Trägheit der Einstellung der Moleküle im elektrischen Feld. Eine analoge Trägheitserscheinung ist für das Analogon zum elektrischen Kerreffekt, dem magnetischen Faradayeffekt, zu erwarten. Dies gilt jedoch nur für den sogenannten paramagnetischen Faradayeffekt, welcher auf der Einstellung der Elementarmagnete im Feld beruht und der bei allen Körpern, mit besonderer Intensität z. B. bei schweren Gläsern, auftritt.

Anders ist es mit dem diamagnetischen Faradayeffekt, der in der Nähe der Absorptionslinien verdünnter Gase leicht beobachtet werden kann. Dieser hat mit dem paramagnetischen Einstellungseffekt prinzipiell nichts zu tun, sondern ist eine Begleiterscheinung des Zeemaneffektes an diesen Linien. Beim Zeemaneffekt ist nun tatsächlich eine Art Trägheit bei hohen magnetischen Wechselfeldern beobachtet worden. Allerdings lassen sich Hochfrequenzfelder von einer solchen Amplitude, daß eine spektroskopisch beobachtbare Aufspaltung der Linien in einzelne Komponenten eintritt, nicht herstellen. Dies ist jedoch auch nicht nötig, da wir in der Polarisation der Fluoreszenzstrahlung im Magnetfeld die Möglichkeit haben, kleinste Zeemanaufspaltungen in Feldern von der Größenordnung einiger Gauß und weniger zu untersuchen[1]).

Es zeigte sich, daß z. B. bei der Quecksilberlinie 2537 bei Amplituden der magnetischen Feldstärke von einigen Gauß und bei Frequenzen oberhalb einiger Millionen Hertz der Zeemaneffekt nachläßt[2]). Theoretisch ist dies so zu verstehen, daß, klassisch betrachtet, der klassische Ersatzresonator bei dieser Feldstärke und Frequenz während einer Halbperiode nicht mehr eine volle Lamorpräzession beschreibt. Quantentheoretisch bedeutet dies, daß die Quantelung unscharf wird. Zur Quantisierung ist eben eine gewisse

[1]) W. Hanle, Ergebn. d. exakt. Naturw. **4**, 214, 1925.
[2]) E. Fermi u. F. Rasetti, ZS. f. Phys. **33**, 246, 1925.

Zeit nötig. Diese Trägheit des Zeemaneffektes tritt dann ein, wenn die Zeemanaufspaltung von der Größenordnung oder kleiner als die natürliche Linienbreite ist. Neuerdings wurde die endliche Zeit zur Quantisierung nötige durch Atomstrahlversuche bewiesen[1]).

Hier wurde zunächst die Frage aufgeworfen, ob eine solche Trägheitserscheinung auch beim diamagnetischen Faradayeffekt, der doch eine Begleiterscheinung des Zeemaneffektes ist, auftritt. Auf den ersten Blick hin ist man geneigt, diese Frage zu bejahen, und erwartet bei den gleichen Wechselfeldern, bei denen der Zeemaneffekt eine Trägheit zeigt, auch eine

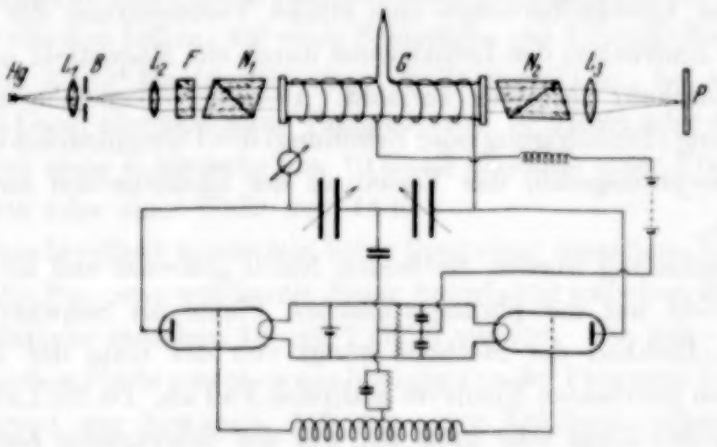


Fig. 1. Versuchsanordnung für lange Wellen.

Verminderung in der Stärke des Faradayeffektes. Sieht man sich jedoch die Formeln für den Faradayeffekt an, so erkennt man, daß die Frequenz des Wechselfeldes überhaupt nicht eingeht, der Faradayeffekt also unabhängig von der Frequenz sein muß. Theoretisch ist dies so zu verstehen, daß für Dispersionserscheinungen die Quantisierungszeit keine Rolle spielt.

Zur experimentellen Prüfung wurde der Faradayeffekt in der Nähe der Quecksilberabsorptionslinie 2537 untersucht. Als Lichtquelle diente eine aufrechtstehende Quecksilberlampe der Firma Ulbrich, Jena (*Hg* in Fig. 1). Das Licht wurde durch eine Linse L_1 parallel gemacht. Hinter der Linse befand sich eine gleichmäßig beleuchtete Blende B, die von den Linsen L_2 und L_3 auf die photographische Platte P abgebildet wurde. In dem parallelen Strahlengang zwischen den Linsen L_2 und L_3 befanden sich die ultraviolett durchlässigen gegeneinander gekreuzten Nicols N_1 und N_2, und zwischen diesen ein Quecksilberabsorptionsgefäß, bestehend aus einem evakuierten, mit Quecksilberdampf gefüllten Glasrohr G von 10 cm Länge mit aufgekitteten

[1]) T. E. Phipps u. O. Stern, ZS. f. Phys. **73**, 185, 1931; R. Frisch u. E. Segrè, ebenda **80**, 610, 1933.

Quarzfenstern. Um dieses war eine Spule zur Erzeugung des Magnetfeldes gewickelt. Der Dampfdruck des Hg betrug (bei Zimmertemperatur) etwa $^1/_{1000}$ mm. Die Absorptionslinie dieses Dampfes ist sehr schmal. Infolge der starken Verdünnung findet nur in der nächsten Umgebung der Absorptionslinie eine merklich große Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld statt. Die Lichtquelle muß also eine Linie 2537 geben, welche etwas breiter ist als die Absorptionslinie des verdünnten Quecksilberdampfes. Es zeigte sich, daß das richtige Verhältnis der Linienbreiten von Quecksilberlampe und Absorptionsgefäß erreicht wurde, wenn man durch Wasserkühlung der Quecksilberlampe eine starke Verbreiterung der Primärlinie und durch Andrücken des Lichtbogens durch ein Magnetfeld an die Wand eine Selbstumkehr der Linie vermied. Besondere Versuche ergaben, daß eine Änderung (Erniedrigung oder Erhöhung) des Dampfdruckes im Faradaygefäß (Absorptionsgefäß) das Verhältnis der Linienbreiten nur ungünstig beeinflußte.

Zur Justierung wurden die beiden Nicols gekreuzt und die Aufhellung im Magnetfeld auf der photographischen Platte als Schwärzung fixiert. Die Empfindlichkeit der Methode hängt von der Güte der Auslöschung zwischen den gekreuzten Nicols im feldfreien Fall ab. Da die Lichtintensität der Quecksilberlampe sehr groß ist, war die Schwärzung auch zwischen noch so sorgfältig eingestellten Nicols zunächst noch recht stark. Da jedoch nur die Linie 2537 für den Faradayeffekt in Betracht kommt und die anderen Quecksilberlinien wegen ihrer zusätzlichen Schwärzung der photographischen Platte nur stören, wurden alle photographisch wirksamen Linien mit Ausnahme der Linie 2537 selbst durch ein Chlor-Brom-Filter wegabsorbiert (F in Fig. 1). Dann war die Schwärzung der photographischen Platte zwischen gekreuzten Nicols ohne Felderregung im Faradaygefäß auch bei voll brennender Quecksilberlampe bei einer Belichtungszeit von etwa einer Minute ganz gering. Wurde nun ein Magnetfeld von einigen Gauß im Faradayeffektgefäß erzeugt, so wurde die photographische Platte beträchtlich geschwärzt.

Nun wurde in der Feldspule ein hochfrequentes Wechselfeld erzeugt. Der Hochfrequenzstrom wurde von einem Gegentaktröhrensender geliefert. Die Schaltung ist aus Fig. 1 zu entnehmen. Die Feldspule war die Selbstinduktion des Schwingungskreises im Sender selbst. Sie wurde außer von der Hochfrequenz noch vom Anodenstrom durchflossen, der jedoch nur einige Prozente des Hochfrequenzstromes betrug und überdies von der Mitte der Spule aus nach beiden Enden in entgegengesetztem Sinn die Spule durchlief, so daß die von ihm erzeugte Drehung der Polarisationsebene von selbst

wieder aufgehoben wurde. Zunächst wurden die Feldstärke und die Frequenz so gewählt, daß der Zeemaneffekt nach früherem Befund eine Trägheit zeigen mußte. Dies tritt dann ein, wenn während einer Halbperiode des Wechselfeldes keine volle Lamordrehung sich ausbildet. Wegen der $^3/_2$fachen normalen Zeemanaufspaltung der Hg-Linie 2537 beträgt die Lamorfrequenz

$$\nu = \frac{3}{2}\,\frac{e}{m}\,\frac{H}{4\pi} = 2{,}11 \cdot 10^6 \cdot H,$$

wobei H das Magnetfeld in Gauß ist. Der Zeemaneffekt läßt also nach: bei einer Feldstärke von 1 Gauß oberhalb einer Frequenz von $2{,}1 \cdot 10^6$ Hertz oder einer Welle von 142 m, bei einer Feldstärke von 2 Gauß oberhalb einer Frequenz von $4 \cdot 10^6$ Hertz oder einer Welle von 71 m, bei einer Feldstärke von 5 Gauß oberhalb einer Frequenz von 10^7 Hertz oder einer Welle von 28 m, bei einer Feldstärke von 10 Gauß oberhalb einer Frequenz von $2{,}1 \cdot 10^7$ Hertz oder einer Welle von 14 m.

Beim Faradayeffekt wurde nun keine Spur einer derartigen Erscheinung gefunden. Die Frequenz wurde mit dieser Anordnung zwischen 300 und 5 m und die Feldstärke zwischen 10 und 1 Gauß variiert. Die Schwärzung der photographischen Platte war stets unabhängig von der Frequenz des Wechselfeldes. Hiermit war bewiesen, daß von einer Trägheitserscheinung beim Faradayeffekt analog der des Zeemaneffektes keine Rede ist.

Es schien nun von Wichtigkeit, weiter zu untersuchen, ob auch bei Frequenzen, bei denen der elektrische Kerreffekt schon Trägheit zeigt, der Faradayeffekt noch trägheitslos ist. Zu diesem Zwecke mußte man mit der Frequenz wesentlich höher gehen. Für diese neuen Messungen wurde ein 3 m-Sender benutzt. Die Schaltung ist aus Fig. 2 zu entnehmen. Mit dem Sender ist induktiv ein auf die Welle abgestimmtes Lecherdrahtsystem L gekoppelt, mit diesem galvanisch ein Schwingungskreis, bestehend aus der um das Faradaygefäß G gewickelten Spule S und einem kleinen Kondensator K. Der Schwingungskreis wurde durch Verstellen des Kondensators K auf Resonanz eingestellt.

Die Stromstärke im Schwingungskreis wurde photoelektrisch gemessen. Zu diesem Zweck war die Spule in der Mitte aufgeschnitten und ein für solche Zwecke extra hergestelltes Glühlämpchen mit gerade ausgespanntem Wolframfaden D eingeschaltet. Das Licht dieses Lämpchens fiel auf eine Sperrschichtphotozelle, die mit einem Zeigergalvanometer verbunden war[1].) Eine vorher ausgeführte Eichung gestattete, den Ausschlag des Galvano-

[1]) Diese Anordnung verdanke ich Herrn Dr. Rhode und Herrn Dr. Schwarz.

meters direkt in die im Glühlämpchen fließende Stromstärke umzurechnen. Das Glühlämpchen und die Photozelle waren in ein lichtdichtes Gehäuse eingebaut. Da die Leuchtintensität des Glühlämpchens und der ihr proportionale Photostrom mit einer hohen Potenz der Stromstärke anwächst, ist die photoelektrische Messung der Stromstärke sehr empfindlich[1]). Der durch den Skineffekt in dem Wolframdraht verursachte Fehler in der Strommessung war wegen der Gestalt des Drahtes sehr klein und bekannt. Diese Anordnung konnte also auch zur Messung des Hochfrequenzstromes benutzt werden. Auch der Abfall der Stromamplitude von der Mitte nach

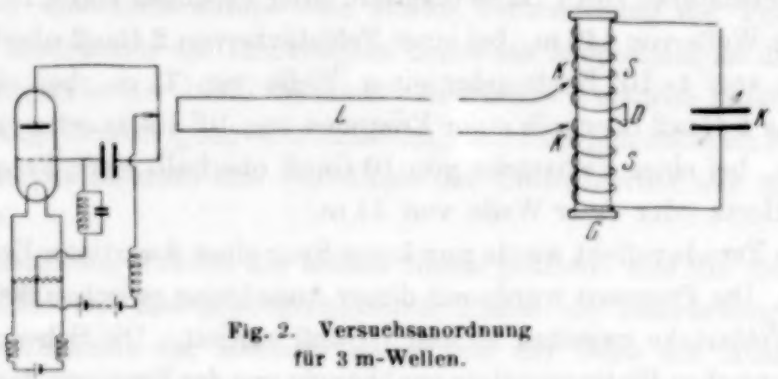


Fig. 2. Versuchsanordnung für 3 m-Wellen.

den Enden der Spule konnte abgeschätzt werden. Durch Variation der Koppelstellen KK des Lechersystems an den Schwingungskreis wurde ein Einfluß der Koppelung auf die Strommessung ausgeschaltet. Bei einer Frequenz von 10^8 Hertz wurde eine Stromstärke von maximal 1,5 Amp. in einer Spule von maximal 11 Windungen auf einer Länge von 10 cm und damit eine Feldstärke von maximal 2 Gauß erzielt. Unter diesen Bedingungen war der Faradayeffekt bzw. die Schwärzung der photographischen Platte zwischen gekreuzten Nicols recht intensiv. Die kleinste Feldstärke, bei welcher noch eine deutliche Schwärzung der photographischen Platte erzielt werden konnte, betrug 0,9 Gauß auf einer Länge von 10 cm, berechnet aus einer Stromstärke von 1 Amp. bei einer Windungszahl von 7. Um ein eventuelles Absinken des Faradayeffektes bei Hochfrequenz feststellen zu können, wurde die Schwärzung der photographischen Platte durch das Hochfrequenzfeld mit der Schwärzung durch ein gleichstarkes Niederfrequenzfeld (50 Perioden) verglichen. Es ergab sich eine quantitative Übereinstimmung der beiden Schwärzungen. D. h. die Größe des Faradayeffektes ist bei Frequenzen von 10^8 Hertz die gleiche, wie bei Niederfrequenz. Eine Trägheit des Faradayeffektes kann bis zu Frequenzen von 10^8 Hertz nicht festgestellt werden.

[1]) H. Schwarz, ZS. f. Hochfrequenz und Elektroakust. **39**, 160, 1932.

Es liegt kein Grund vor, warum der Faradayeffekt bei Frequenzen oberhalb 10^8 Hertz abfallen soll. Man kann bei dem heutigen Wissen über den diamagnetischen Faradayeffekt sagen, daß er sicher bei um einige Zehnerpotenzen höheren Frequenzen noch absolut trägheitslos ist. Leider besteht wenig Aussicht, diese strenge Trägheitsfreiheit des Faradayeffektes technisch zu verwerten, da der diamagnetische Effekt eben nur in besonderen Fällen, in der Nähe der Absorptionslinien verdünnter Gase, eine beachtenswerte Größe besitzt.

Bei diesen Untersuchungen hat mich Herr cand. phys. Guckenberg in dankenswerter Weise unterstützt. Einen Teil der hierbei benutzten Apparate verdanke ich der Helmholtzgesellschaft.

Jena, den 15. Juli 1933.

Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. II.

Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei transversaler Magnetisierung[1]).

Von **O. Stierstadt**, Göttingen und Hannover.

Mit 18 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Juli 1933.)

In der Leitfähigkeitsmessung eines Wismut-Einkristalls *im Magnetfeld* kommt dessen Gitterbau vollständig und eindeutig zum Ausdruck.

Einleitung und Problemstellung.

Es war im ersten Teil der Arbeit[2]) gezeigt worden, daß die elektrische Leitfähigkeit eines Metalles im Magnetfeld nicht nur abhängt von dem Winkel, den die Richtung der Elektronenströmung mit dem Felde bildet, sondern an Einkristallen auch ganz erheblich von den Winkeln zwischen Magnetfeld und den Kristallachsen. Um die wahren Gesetze der Widerstandsänderung eines Metalles im Magnetfeld zu finden, hat es daher nicht viel Sinn, Messungen am Vielkristall vorzunehmen; ebensowenig liefert hier aber auch ein Einkristall *schlechthin* die wirklichen Gesetze. Sinnvoll wird das Resultat erst dann, wenn den Messungen ein *orientierter Einkristall* zugrunde gelegt wird, d. h. wenn im Kristall die Winkel zwischen Strom, Feld und den Kristallachsen wohldefiniert sind. Ändert sich *einer* dieser drei Winkel, so ändert sich damit gleichzeitig das Bild der Leitfähigkeitsverteilung im Kristall von Grund auf.

Auf Grund dieser Feststellungen hatte sich im ersten Teil dieser Arbeit ferner ergeben, daß der Symmetriebau des Kristallgitters, der in einer einfachen Leitfähigkeitsmessung nicht zum Ausdruck kommt, sich in der Leitfähigkeit im Magnetfeld in seinen Einzelheiten deutlich ausprägt. (Es wurden Bi-Einkristalle aller wichtigen Orientierungen untersucht.) So zeigt sich ein charakteristischer Einfluß aller zur Strukturbestimmung wichtigen Kristallflächen, deren Kenntnis zur Bestimmung der Gitterelementarzelle, d. h. zur Einordnung des Gitters in ein bestimmtes Kristallsystem, notwendig ist.

Es war im ersten Teil die experimentelle Anordnung so getroffen (I, S. 637 ff.), daß mit der Richtung der Kristallachsen sich auch die des Stromes relativ zum Magnetfeld änderte. Dadurch überlagerte sich allen

---

[1]) Habilitationsschrift, 2. Teil.

[2]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933; im folgenden als I. zitiert.

Effekten, die lediglich durch die Gittersymmetrie bedingt waren, stets ein solcher, der in bestimmter Weise abhängig war von dem Winkel zwischen Strom und Feld. In den Leitfähigkeitsdiagrammen trat daher die Symmetrie des Gitterbaues noch nicht augenscheinlich in den Vordergrund, sondern ergab sich erst aus einer Analyse der Kurven nach Eliminierung der von der Strom—Feldrichtung herrührenden Effekte.

Im vorliegenden zweiten Teil ist nun die Anordnung so getroffen, daß sowohl die Richtung des Stromes im Gitter als auch der Winkel Strom—Feld konstant bleiben. Die Rotationsachse, um die der Kristall im Magnetfelde gedreht wird, ist dabei die Richtung des Stromes, die stets senkrecht zum Felde bleibt. Bei dieser Versuchsanordnung ändern sich also während einer Rotation des Kristallstabes lediglich die Winkel zwischen der Feldrichtung und den Kristallachsen. Wir haben eine Anordnung, die derjenigen der Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlen, etwa nach der Drehkristallmethode, analog ist; an Stelle der Röntgenstrahlenrichtung steht hier nur die Richtung des Magnetfeldes.

Wenn wir im folgenden von der *Struktur* eines Gitters sprechen, so wollen wir darunter seine tatsächliche *räumliche Konstruktion* verstehen, d. h. die Lage und gegenseitige Neigung seiner Netzebenen, ohne zunächst zu fragen nach der Größe der Gitterbausteine bzw. dem Abstand ihrer Mittelpunkte.

Unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen erhält man dann folgendes Bild:

Wie man beim Auftreffen monochromatischen Röntgenlichtes auf einen Metallkristall aus dem Verhalten der reflektierten und interferierenden Strahlen Schlüsse auf die Kristallstruktur ziehen kann, so kann man auch, wenn ein Magnetfeld unter bestimmten Winkeln auf Kristallflächen wirkt, aus dem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit im Kristall dessen Struktur — bzw. die Symmetrien seines Gitteraufbaues — bestimmen. Diese Bestimmung ist *eindeutig*. In derselben Weise, wie man mit Röntgenstrahlen bei der Glanzwinkel- oder der Drehkristallmethode ein Reflexionsspektrum erhält, liefert die magnetische Methode ein Leitfähigkeitsspektrum, in dem die Kristallsymmetrien aller Achsen zum Ausdruck kommen.

Die Apparatur.

1. Zur Erzeugung der *Magnetfelder* diente ein Elektromagnet. Bei einem Polabstand von 8 mm und einer Polfläche von $3 \times 20\,\text{cm}^2$ lieferte

dieser Magnet im Luftspalt ein Feld von 20000 Gauß[1]). Dabei betrug die maximale Energieaufnahme etwa 1 kW.

2. Das *Kristallgoniometer* diente zur Rotation des Einkristalls im Magnetfeld und war gleichzeitig als Kristallträger ausgebildet. Da die Genauigkeit, mit der sich die Lage der Kristallachsen und -ebenen relativ zum Felde aus den Messungen ermitteln läßt, im wesentlichen von der Präzision dieses Goniometers abhängt, sei seine Konstruktion im folgenden kurz beschrieben.

Fig. 1 zeigt eine Ansicht des Apparates. Der in der Drehachse des Goniometers liegende Kristall wurde von einem Rahmen getragen, der von

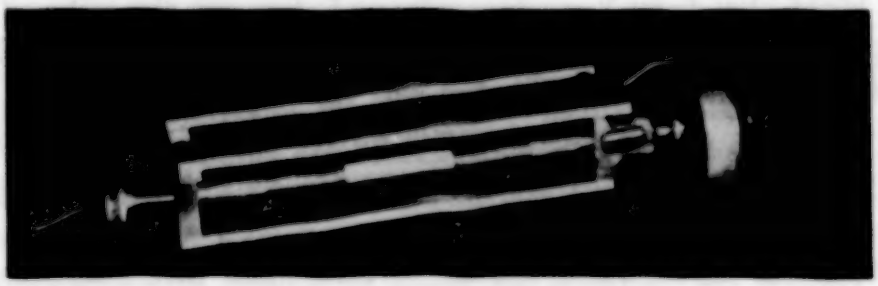


Fig. 1. Kristallgoniometer.

den Messingträgern T gebildet war. T_1 und T_2 trugen die beiden Achslager L_1 und L_2. L_1 war, der genaueren Führung der Achse wegen, als Doppellager ausgeführt. Die Achse A selbst war in drei Teilen und ganz als Hohlachse ausgebildet. Der vordere Teil A_1 trug das Handrad S, dessen Peripherie eine 360°-Teilung besaß, zur punktweisen Aufnahme der Leitfähigkeitsstrukturdiagramme; der hintere Teil A_3 der Achse trug ein Zahnrad R, an dem bei photographischer Registrierung der Diagramme mit dem Oszillographen der Antrieb mittels Kette von einem Synchronmotor aus erfolgte. Der mittlere, aus Elfenbein angefertigte Teil A_2 der Achse war als Träger des Einkristalls ausgebildet.

Fig. 2 zeigt diesen Kristallhalter und Fig. 3 die Konstruktion, mittels derer er in die Goniometerachse eingefügt wurde.

Der Kristallhalter (Fig. 2) bestand aus zwei Teilen, Boden und Deckel, von halbkreisförmigem Querschnitt, die durch Stifte S und mit Hilfe einer Ringfeder R zusammengehalten wurden. Beide Teile waren in der aus Fig. 2 ersichtlichen und der Querschnittsform der Einkristalle angepaßten Weise ausgefräst, im Boden gleichschenklig-rechtwinklig, im Deckel halb-

[1]) Um einen bequemen Vergleich mit den Ergebnissen von Teil I zu ermöglichen, werden im folgenden alle Feldstärken in AW/cm angegeben.

kreisförmig. Fig. 3 zeigt schematisch die Art der Einfügung dieses Kristallhalters in die Goniometerachse. Zu diesem Zweck war der Elfenbeindeckel D an jedem Ende 1 cm kürzer als der Boden B. Die anstoßenden Stücke A_1 und A_3 der Achse griffen über die freibleibenden Enden des Bodenstückes B. Die Befestigung zwischen dem Kristallhalter K und den beiden Achsstücken A_1 und A_3 erfolgte durch zwei an den Stoßstellen übergeschobene Ringfedern (in der Figur nicht angegeben).

Durch diese Anordnung war gewährleistet, daß erstens der Einkristall nach seinem Einbau in die Apparatur automatisch in der Drehachse richtig

Fig. 2.

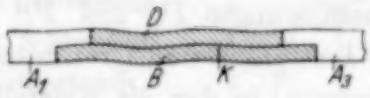


Fig. 3.

Fig. 4.

zentriert war und zweitens wegen des Fortfallens jeder Übersetzung die Drehungswinkel des Kristalls praktisch fehlerfrei an der Skale S abgelesen werden konnten.

Fig. 4 zeigt die Anordnung des ganzen Kristallgoniometers zwischen den Polschuhen des Magneten M. Ein konstanter, für die Messungen gleichzeitig minimaler Polabstand war dabei stets durch den Träger T_1 gegeben.

Die Anordnung der elektrischen Kreise zum Kristall zeigt Fig. 5, die einen vertikalen Längsschnitt durch den Kristallhalter gibt. Die Zuführung

Fig. 5.

des Meßstromes erfolgte durch die beiden Kupferlitzen 1 und 2, deren jede durch einen Tropfen Woodsches Metall mit dem zugehörigen Kristallende verlötet wurde. Die Messung des Spannungsabfalles an den etwa 5 cm langen Kristallen erfolgte durch zwei Potentialdrähte 3 und 4, die durch Bohrungen im Elfenbeindeckel des Kristallhalters in einem Abstand von 4 cm auf dem Kristall befestigt wurden. Diese Potentialdrähte (Cu, 0,15 mm Durchmesser) waren durch Funkenschweißung auf dem Kristall angebracht. Die Drähte 1 und 3 bzw. 2 und 4 waren durch die Hohlachsstücke A_1 bzw. A_3 nach außen geführt, so daß der Kristall im Felde beliebig rotieren konnte.

3. Die *Messung der Leitfähigkeitsänderungen* zwischen den Sonden 3 und 4 erfolgte in einfacher Weise mit einem fünfstufigen Kompensationsapparat von Hartmann und Braun. Die Meßstromstärken im Einkristall betrugen dabei im allgemeinen einige Zehntel bis zu 1 Amp.

4. Die *Wismuteinkristalle* hatten Orientierungen vom Typus P_1 und P_3 (vgl. I. Teil, S. 641). Bei P_1 liegt die kristallographische Hauptachse senkrecht, bei P_3 parallel zur Längsachse des Kristallstabes. Im P_1-Fall haben wir wieder den $P_1^{\perp}$- vom $P_1^{\parallel}$-Typus zu unterscheiden [vgl. I, S. 642[1])].

Ergebnisse.

I. Kristalle vom P_1-Typus. Wie bei der Anordnung in I so ergaben auch hier die beiden Orientierungen $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$ zwei völlig voneinander verschiedene Arten von Leitfähigkeitsdiagrammen, entsprechend der Verschiedenheit der Orientierung, in der die Kristallflächen des Einkristalls zum Magnetfeld in beiden Fällen stehen.

Die Skizze, Fig. 6, gibt zunächst einen Überblick über die Lage von Kristallachsen, Strom und Magnetfeld zueinander in P_1-Kristallen. Die

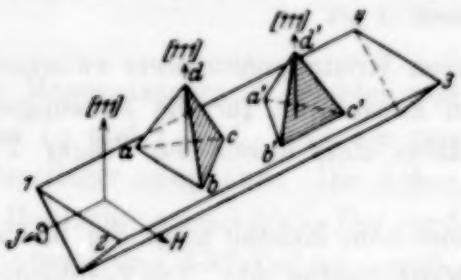


Fig. 6.

Figur zeigt eine Aufsicht auf die Hauptspaltebene 1—2—3—4 des Kristalls. Senkrecht zu dieser Ebene steht die (111)-Achse. In der Anfangslage ($\varphi = 0$) aller folgenden Diagramme bilden der Meßstrom J, das Magnetfeld H und diese (111)-Achse ein rechtwinkliges Koordinatensystem (s. Fig. 6 vorn). Die Richtung von J, die Längsachse des Kristallstabes, ist gleichzeitig die Rotationsachse. Während nun die Richtungen von J und H bei der Rotation im Raume fest bleiben, variiert der Winkel zwischen der (111)-Achse und H von 0 bis 360^0.

Durch die beiden Pyramiden in Fig. 6 sind nun die Fälle $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$ charakterisiert. Diese Pyramiden sind Teilkörper der Elementarzelle des Wismutgitters (s. I., S. 654, Fig. 16). Die Pyramiden sind annähernd reguläre Tetraeder, deren Basisflächen abc bzw. $a'b'c'$ in der Hauptspaltebene des Kristalls liegen. Je nachdem, ob nun die Elementarzelle im Kristall eine solche Lage hat, daß eine Kante der Basis zur Stablängsachse senkrecht (wie ab) oder parallel (wie $a'b'$) verläuft, sprechen wir von einem

[1]) Über das Verfahren zur Züchtung der Einkristalle vgl. E. Donat u. O. Stierstadt, Ann. d. Phys. 1933.

$P_1^{\perp}$- oder $P_1^{\parallel}$-Typus. Man erkennt bei einer Drehung des Kristalls in der durch den Rundpfeil (beim J-Vektor) angegebenen Richtung leicht, daß die Mantelflächen der Pyramiden in beiden Fällen ganz verschiedene Lagen zum Feld H einnehmen können. Während z. B. im $P_1^{\parallel}$-Fall die schraffierte Ebene $b'c'd'$ exakt senkrechte Stellungen zum Magnetfeld erreichen kann, sind solche Lagen für keine Fläche des $P_1^{\perp}$-Typs möglich. Demgemäß werden wir bei der Rotation des Kristalls in beiden Fällen verschiedene Beeinflussungen der Leitfähigkeit durch das Magnetfeld zu erwarten haben.

Beginnen wir mit dem $P_1^{\perp}$-Kristall. Fig. 7 zeigt das Verhalten seiner Leitfähigkeit bei einer Rotation im Magnetfeld für verschiedene Feldstärken $a - d$ von 3500 bis zu 16000 AW/cm. Auf den Ordinaten der Diagramme ist im folgenden stets die relative Widerstandsänderung in Prozenten aufgetragen, auf den Abszissen der Winkel φ einer bestimmten — in jedem Falle besonders anzugebenden — Kristallachse gegen das Feld. Im Falle der Fig. 7 sollte in der Ausgangsstellung ($\varphi = 0$) die (111)-Achse exakt senkrecht zum Felde stehen. Durch einen kleinen Fehler in der Orientierung des Kristalls ist diese Nullage aber um ein paar Grad nach rechts verschoben. Die genaue Senkrechtstellung zwischen (111)-Achse und Magnetfeld liegt im Maximum der Kurve Fig. 7a. Nach 90° Kristalldrehung folgt ein Minimum, das der Parallelität zwischen (111)-Achse und Magnetfeld entspricht. Dieses einfache Bild wiederholt sich bei einer Weiterdrehung stets wieder. Es treten hier noch keine anderen Kristallsymmetrien als die der Hauptachse in Erscheinung.

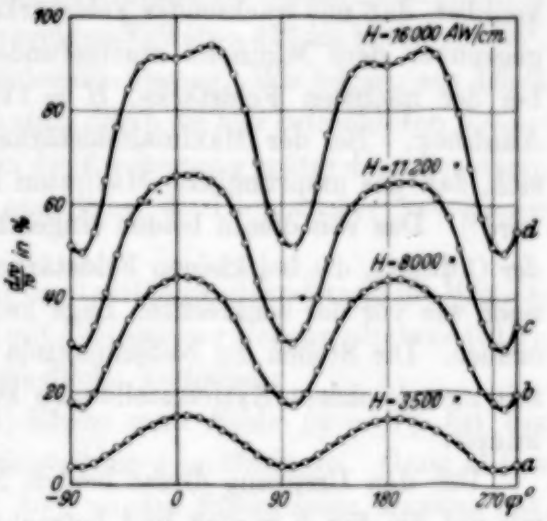


Fig. 7. Bi-$P_1^{\perp}$-Einkristall, K 194/11, $T = 20°$ C.

Da für die Elektronenbewegung in Kristallen stets nur bestimmte Ebenen, nicht Achsen des Gitters maßgeblich sind, so haben wir das Bild der Fig. 7a hier folgendermaßen zu interpretieren:

Bei $\varphi \sim 0°$ steht die kristallographische Hauptebene (111) parallel zum Feld H. Das Feld zwingt dann im Kristall bewegte Elektronen zum Durchlaufen eines Teiles von Kreisbahnen, deren Ebenen senkrecht zur (111)-Ebene stehen, d. h. das Magnetfeld zwingt die Elektronen jetzt, die (111)-Ebenen zu durchsetzen. Dabei zeigt die Widerstandsänderung ein

Maximum. Im Fall $\varphi \sim 90^0$ dagegen ist die durch das Magnetfeld erzwungene Lage der Elektronenbahnebenen parallel zur (111)-Ebene, die Elektronen brauchen also diese Ebene jetzt nicht zu durchsetzen; demgemäß zeigt die Widerstandsänderung hier ein Minimum. Diese Feststellung trifft indessen, wie wir gleich sehen werden, durchaus nicht in gleichem Sinne auf alle Gitterebenen zu, sondern gilt lediglich für die (111)-Ebene.

Gehen wir zur nächsthöheren Feldstärke, $H = 8000$ AW/cm, Fig. 7b, über, so finden wir, daß das Kurvenbild qualitativ das gleiche geblieben ist: Maximum bei $\varphi = 0^0$, Minimum bei $\varphi = 90^0$. Deutlich ist aber erkennbar, daß mit wachsender Feldstärke eine Verbreiterung des Maximums gegenüber dem Minimum stattgefunden hat. Dieses Verhalten kommt bei der nächsten Feldstärke, $H = 11200$ AW/cm, noch deutlicher zum Ausdruck. Bei der Maximalfeldstärke $H = 16000$ AW/cm endlich zeigt sich, daß das ursprüngliche Maximum in zwei Nebenmaxima aufgespalten wird[1]). Das von diesen beiden eingeschlossene relative Minimum liegt auf *der* Ordinate, die bei kleinen Feldstärken die Maxima enthielt. Es ist also nach wie vor der senkrechten Lage zwischen (111)-Achse und Feld zuzuordnen. Die Stellen der Nebenmaxima dagegen sind in keiner Weise mehr mit irgendwelchen Extremstellungen zwischen Feld und Hauptachse verknüpft.

Um den Ursprung dieser beiden Nebenmaxima zu ermitteln, greifen wir auf die Fig. 6 zurück und betrachten hier die vordere Pyramide, die dem $P_1^{\perp}$-Fall entspricht. In der der Fig. 6 zugrunde gelegten Ausgangslage ($\varphi = 0^0$) liegt das Feld H parallel zur Ebene *abd* [Nebenspaltebene, Indizierung $(11\bar{1})$; dgl. *acd* und *bcd*]; nach 90° Drehung hat das Feld zwar nicht eine senkrechte Stellung aber doch die stärkste Neigung gegen diese Ebene erreicht, die bei der ganzen Rotation überhaupt auftritt. Es fallen also der Lage (φ) nach die Extremwerte für *diese* $(11\bar{1})$-Ebene und die zuerst betrachtete (111)-Ebene zusammen. Für die Verschiebung der beiden Nebenmaxima von der Symmetrielinie kann also auch diese $(11\bar{1})$-Ebene *abd* nicht verantwortlich sein.

Anders steht es dagegen mit den beiden noch übrigen $(11\bar{1})$-Ebenen *bcd* und *acd*. Betrachten wir hier nur die schraffierte Ebene, *bcd*, da für die symmetrisch gelegene *acd*, die gleichen Ergebnisse, mit anderem Drehungssinn gerechnet, gültig sind.

---

[1]) Die geringe Verschiedenheit in der Intensität dieser Nebenmaxima ist bedingt durch den oben bereits erwähnten kleinen Orientierungsfehler des Einkristalls; sie ist also nicht prinzipieller Natur.

Wenn wir den Kristallstab um seine Längsachse in dem durch den Rundpfeil angedeuteten Sinne drehen, so wird die schraffierte $(1\,1\,\bar{1})$-Ebene nach einer kleinen Drehung in die Stellung ihrer stärksten Neigung gegen den Feldvektor H gelangen. Drehen wir im anderen Sinne, so wird der gleiche Effekt nach dem gleichen Drehungswinkel für die Ebene acd eintreten. Diese Extremstellungen der beiden $(1\,1\,\bar{1})$-Ebenen könnten also Veranlassung geben zu den Extremwerten der Leitfähigkeit in Fig. 7d. Nun zeigt sich, errechnet am bekannten Modell des Bi-Gitters, daß der in Frage stehende Drehungswinkel von der Ausgangslage $\varphi = 0^0$ aus sich zu etwa $\varphi = \pm 23^0$ ergibt; zwischen den beiden Extremlagen also insgesamt zu 46^0. Unsere Kurve, Fig. 7d, gibt uns als Abstand der beiden Nebenmaxima im linken Teil der Figur etwa 45^0, im rechten Teil etwa 47^0, im Mittel also 46^0, d. h. gerade den theoretisch sich ergebenden Betrag. Wir folgern aus dieser Übereinstimmung, daß die Nebenmaxima durch die hier betrachteten Nebenspaltflächen bedingt sind und werden die Erscheinung später dazu benutzen, aus dem Auftreten dieses Effektes umgekehrt die Lage solcher Netzebenen zu bestimmen.

Vergleichen wir jetzt den Effekt der Leitfähigkeitsänderung im Magnetfeld an einer Hauptspaltebene $(1\,1\,1)$ mit dem an einer Nebenspaltebene $(1\,1\,\bar{1})$, so ergibt sich das folgende unterschiedliche Verhalten:

Bei Parallelstellung der $(1\,1\,1)$-Ebene zum Felde ($\varphi = 0^0$) hat der Effekt sein Maximum, bei Senkrechtstellung sein Minimum. Ganz anders bei der $(1\,1\,\bar{1})$-Ebene. Bei $\varphi = \pm 23^0$, wo der Effekt seine Maxima hat, steht die Nebenspaltebene möglichst senkrecht zum Felde. Bei dieser Ebene wirkt also der Fall, in dem das Feld die Leitungselektronen zum Durchtritt durch die Kristallfläche zwingt, sich gerade nicht, wie bei der $(1\,1\,1)$-Ebene, in starken Leitfähigkeitsänderungen aus, sondern hier gibt umgekehrt die Parallelbewegung zur Kristallfläche die Maxima der Widerstandsänderung. Wir treffen also wieder auf die Tatsache, die wir schon im ersten Teil der Arbeit fanden, daß die beiden Typen von Kristallflächen, $(1\,1\,1)$ und $(1\,1\,\bar{1})$, mit einem grundsätzlich verschiedenen Verhalten auf den Einfluß eines Magnetfeldes reagieren[1]).

Man sieht ferner, daß bei der dichter besetzten $(1\,1\,1)$-Ebene (Hauptspaltebene) der Effekt schon in kleinen Feldern auftritt; für den Einsatz des Effektes an der weniger dicht besetzten $(1\,1\,\bar{1})$-Ebene (Nebenspaltebene)

[1]) Eine einheitliche Deutung dieser Verschiedenartigkeit hat man wahrscheinlich darin zu sehen, daß $(1\,1\,1)$- und $(1\,1\,\bar{1})$-Ebenen angenähert senkrecht aufeinander stehen (72^0), so daß eine Senkrechtbewegung zu *einem* Ebenentypus der Parallelbewegung zum anderen Typus ungefähr entspricht.

sind höhere Feldstärken notwendig. Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, daß in höheren Feldern auch noch weniger dicht besetzte bzw. höher indizierte Ebenen in Erscheinung treten. Doch haben solche Netzebenen physikalisch meist nur noch geringes Interesse.

Sehen wir schließlich noch den Einfluß der dritten Nebenspaltfläche *abd* in Fig. 6 an. In der Ausgangslage ($\varphi = 0^0$) ist sie dem Felde H parallel, bei $\varphi = 90^0$ hat sie die stärkste gegen H überhaupt erreichbare Neigung (wenn auch nur $18^0\,35'$). Nach dem Vorstehenden wird ihr Einfluß also bei $\varphi = 0^0$ die Leitfähigkeitsänderung herunterdrücken müssen, gerade das, was die Fig. 7d zeigt. In der gemeinsamen Deutung dieses Effektes und des Auftretens der beiden Nebenmaxima ist die Zuordnung der Leitfähigkeitsänderungen zum Gitter des Bi—$P_1^{\perp}$-Einkristalls in widerspruchsfreier und eindeutiger Weise erfolgt. Wir werden später sehen, wie diese Zuordnung in gleicher Weise auch für andere Kristalltypen erfolgt und so das Bi-Gitter sich in all seinen Einzelheiten in der magnetischen Beeinflußbarkeit der elektrischen Leitfähigkeit ausprägt.

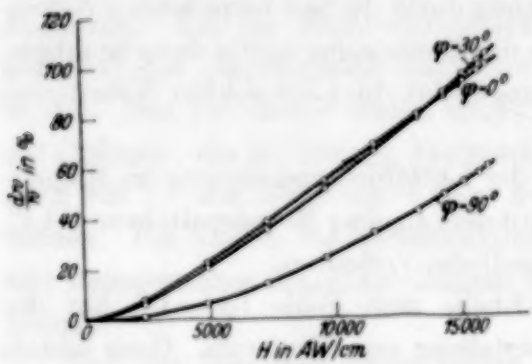


Fig. 8. K 194/11, $\frac{\mathrm{d}\,w}{w} = f(H)$.

Diese neuen Beziehungen zwischen Kristallstruktur, Magnetfeld und Leitfähigkeit sind das Wesentliche an allen Erscheinungen der Widerstandsänderungen im Magnetfeld. Ihnen gegenüber tritt an Bedeutung weit zurück, was bisher bei solchen Untersuchungen im Mittelpunkt des Interesses stand: die Frage nach der Feldabhängigkeit der Effekte, $\mathrm{d}w/w = f(H)$. Fig. 8 zeigt diese Kurven für drei Lagen des $P_1^{\perp}$-Kristalls, $\varphi = 0^0$, $\varphi = 25^0$ und $\varphi = 90^0$, also für Parallel- und Senkrechtstellung der (111)-Achse zum Feld, sowie für die Stelle eines Nebenmaximums. Nach Durchlaufen des ersten, quadratischen Teiles der Kurven nähern sie sich mehr und mehr der Geradlinigkeit. Dabei ist bemerkenswert, daß bei Senkrechtstellung zwischen (111)-Achse und Feld ($\varphi = 0^0$) die Kurven eher, d. h. bei kleineren Feldstärken, in den geradlinigen Verlauf übergehen als bei Parallelstellung ($\varphi = 90^0$). Wir werden dieses Verhalten bei den im folgenden untersuchten anderen Kristalltypen stets wieder bestätigt finden.

Daß die Kurven für $\varphi = 0^0$ und $\varphi = 25^0$ sich bei einer Feldstärke von etwa 13400 AW/cm überschneiden müssen, geht schon aus dem Diagramm (Fig. 7) hervor. Hätte man in früheren Untersuchungen wenigstens

diese Kurven, $dw/w = f(H)$, systematisch für eine Reihe von φ-Werten aufgenommen, so hätte man daraus schon die Diagramme der Fig. 7 ermitteln können und den Einfluß des Gitterbaues der Kristalle auf diese Erscheinungen erkannt.

Bevor wir jetzt zum nächsten Kristalltypus übergehen, seien in Fig. 9 noch die Verhältnisse am $P_1^{\perp}$-Kristall in Form von Polardiagrammen

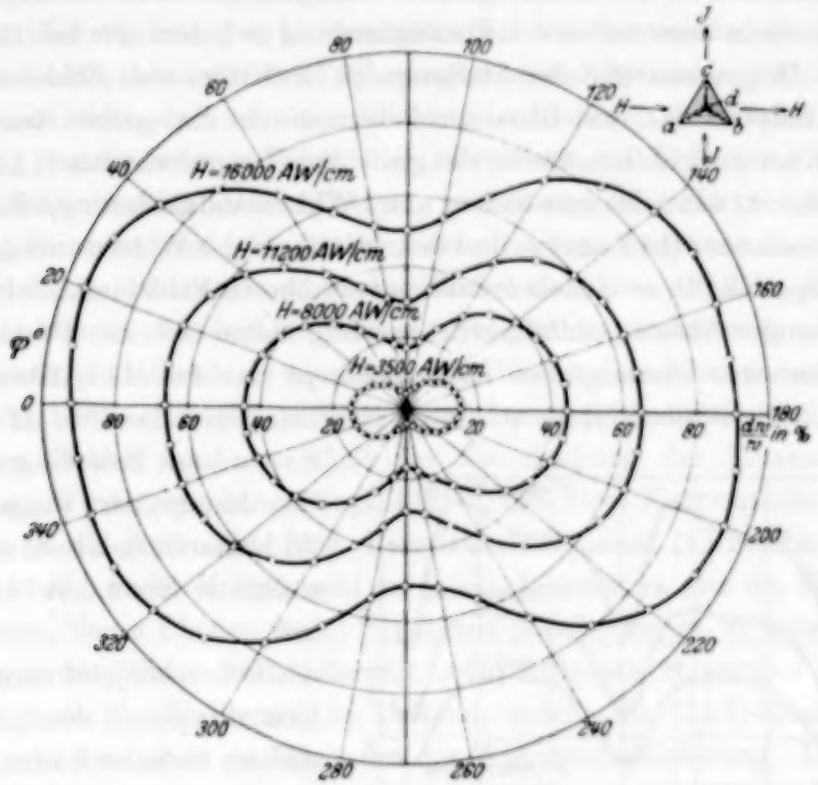


Fig. 9. Strukturdiagramme eines $P_1^{\perp}$-Bi-Einkristalls.

wiedergegeben. Da wir die Kristalle im Magnetfeld um 360° rotieren lassen, so ist die Darstellung in Polardiagrammen die angemessene und gibt den besten Überblick über die Gesamtheit der Erscheinungen[1]). Es sei bei der Betrachtung dieser Diagramme noch einmal darauf hingewiesen, daß der um 360° herumlaufende Winkel des Polarvektors nicht etwa verschiedenen Richtungen der Leitfähigkeitsmessung im Gitter zuzuordnen ist. Die Richtung des Stromes liegt vielmehr im Kristall und auch relativ zum Felde völlig fest, *der Widerstand wird immer zwischen den gleichen zwei Punkten am Kristall bestimmt*. Als Polarwinkel variiert lediglich wieder der Winkel

[1]) Zur *Analyse* der Kurven ist allerdings die Darstellung in rechtwinkligen Koordinaten wie in Fig. 7 weitaus günstiger.

zwischen Magnetfeld und Kristallachsen, in der gleichen Weise wie φ in Fig. 7; in der Ausgangsstellung ist also etwa das Feld H in der Richtung der Nullinie, die (111)-Achse in der Vertikalen zur Zeichenebene zu denken; senkrecht zu beiden steht dann die Rotationsachse (J). Die Skizze rechts oben in Fig. 9 denke man sich parallelverschoben mit der Spitze d in den Anfangspunkt des Systems gerückt. Sie stellt eine Aufsicht dar auf den oberen Teil der Elementarzelle des Wismutgitters, die Pyramide $abcd$ der Fig. 6. Man kann dann sehr anschaulich den Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeitsbild des Diagramms und der Stellung des Bi-Gitters zum Felde verfolgen. Beide Hauptachsen der Kurven bleiben durch die ganze Kurvenschar hindurch an der gleichen Stelle, die große bei H senkrecht zur (111)-Achse, entsprechend dem Maximalbetrag an Widerstandsänderung, die kleine bei H parallel zur (111)-Achse und dem Minimum der Widerstandsänderung. Die Aufspaltung in zwei Nebenmaxima bei höheren Feldstärken wird an der obenstehenden Skizze ebenfalls sehr deutlich, indem bei einer Drehung nach links oder einer ebensogroßen nach rechts je eine der (111)-Ebenen (acd bzw. bcd) die Stellung ihrer stärksten Neigung gegen das Feld H erreicht. So wird am Polardiagramm die Zuordnung der magnetischen Widerstandsänderung zum Kristallgitter besonders übersichtlich.

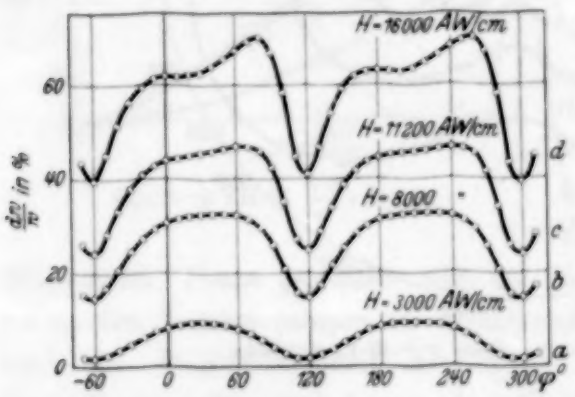


Fig. 10. Bi-$P_1^{\parallel}$-Einkristall, K 194/21, $T = 20^0$ C.

Gehen wir jetzt zum zweiten Kristalltypus, den $P_1^{\parallel}$-Kristallen, über, so finden wir hier ein ganz anderes Bild der Leitfähigkeitsbeeinflussung durch das Magnetfeld, obgleich bezüglich der Lage der Hauptachse (111) der $P_1^{\perp}$ mit dem $P_1^{\parallel}$ identisch ist. Fig. 10 zeigt für einen $P_1^{\parallel}$-Kristall (völlig analog zu Fig. 7 für den $P_1^{\perp}$) das Verhalten der Leitfähigkeit bei einer Rotation in Feldern von 3000 bis 16000 AW/cm (a—d). Nicht nur das Kurvenbild ist gegen den $P_1^{\perp}$-Fall verändert, sondern auch die Lage der ausgezeichneten Stellen der Kurven relativ zu den Kristallachsen hat sich verschoben.

Für die Ausgangslage ($\varphi = 0^0$) steht wieder die (111)-Achse senkrecht zum Felde H, für $\varphi = 90^0$ parallel zu H. Fig. 10a zeigt aber, daß diesen beiden Lagen keine ausgezeichneten Werte der Widerstandsänderung mehr entsprechen. Das gilt selbst unter Berücksichtigung des kleinen Orientierungs-

fehlers des Kristalls, der oben erwähnt wurde. Dieser Orientierungsfehler betrug, wie die nachträgliche mikroskopische Untersuchung ergab, etwa 7°, übereinstimmend mit der Verschiebung der Extremwerte in Fig. 7a. In Fig. 10a hingegen beträgt die *mittlere* Verschiebung etwa 25,5° (erstes Maximum 27°, erstes Minimum 24°, zweites Maximum 26°, zweites Minimum 25°; Mittel 25,5°), kann also in keiner Weise mehr mit der Lage der Hauptachse in Zusammenhang gebracht werden.

Zum Verständnis des Kurvenbildes nehmen wir wieder die Fig. 6 zu Hilfe und betrachten die dem $P_1^{\parallel}$ entsprechende Pyramide $a'b'c'd'$. Man sieht dann leicht, daß bei einer Drehung in Richtung des Pfeiles (d. i. die Richtung *zunehmender* φ-Werte) die schraffierte $(11\bar{1})$-Ebene $b'c'd'$ nach einer verhältnismäßig kleinen Drehung in eine zum Feld H exakt senkrechte Stellung kommen wird. Als Betrag dieser Drehung findet man — errechnet am Modell des Bi-Gitters — einen Winkel von $\varphi = 18^0\,35'$. Zu diesem Betrag haben wir die oben besprochene Nullpunktsverschiebung von etwa 7° zu addieren, so daß sich als resultierender Winkel ein solcher von etwas über 25° ergibt. Dieser errechnete Wert stimmt ausgezeichnet überein mit dem mittleren Betrag von $\varphi = 25{,}5^0$ der Verschiebung der Extremwerte in Fig. 10a. Wir folgern daraus (vgl. Fig. 6), daß diese Extremstellen bedingt sind durch die Senkrecht- bzw. Parallelstellung einer (111)-Ebene relativ zum Feld H. Steht H senkrecht zu $(11\bar{1})$, krümmt es also die Elektronen in Bahnen, deren Ebenen der $(11\bar{1})$-Ebene parallel liegen, so haben wir ein Maximum der Widerstandsänderung, steht hingegen H parallel zu $(11\bar{1})$, so zwingt es die Elektronen in Bahnen, welche die $(11\bar{1})$-Ebene durchsetzen, und wir haben ein Minimum der Widerstandsänderung. Das ist der gleiche Befund, den wir bereits oben beim $P_1^{\perp}$ bezüglich der $(11\bar{1})$-Ebenen hatten und gerade entgegengesetzt zu den Erscheinungen an der (111)-Ebene.

Wir bemerken ferner die eigentümliche und zunächst ungeklärte Tatsache, die uns auch im ersten Teil der Arbeit bei der Untersuchung der $P_2 - P_3$-Serie entgegentrat: Im allgemeinen beherrscht die Lage der (111)-Ebene relativ zum Feld das Kurvenbild (Lage der Extremwerte usw.), die $(11\bar{1})$-Ebenen hingegen treten weniger in Erscheinung. Liegt aber die Elementarzelle im Kristallstab so, daß bei der Rotation eine $(11\bar{1})$-Ebene in *exakt* senkrechte und parallele Lagen relativ zum Felde kommt, so werden die Extremwerte des Kurvenbildes *jetzt* durch die Extremlagen *dieser* betreffenden Ebene bestimmt, und die sonst maßgebliche (111)-Ebene tritt in ihrem Einfluß offenbar stark zurück. Es ist eine Untersuchung darüber im Gange, wie sich die Effekte bei einem stetigen Übergang der Elementar-

zelle vom ersten zum zweiten Fall ändern, insbesondere, ob dabei Unstetigkeiten im Kurvenverlauf auftreten.

Gehen wir jetzt zur nächsthöheren Feldstärke, $H = 8000$ AW/cm, über (Fig. 10b), so finden wir schon eine beträchtliche Verschiebung des Kurvenbildes gegenüber dem bei kleineren Feldstärken. Als besonderes Merkmal tritt hervor, daß die Kurve nicht mehr symmetrisch um die ausgezeichneten Werte (Maxima und Minima) verteilt ist. Während die Minima ihre Lage (φ) unverändert beibehalten haben, sind die Maxima im Sinne größer werdender φ-Werte abgewandert. Dieser Vorgang kommt bei der nächsthöheren Feldstärke, $H = 11200$ AW/cm, noch deutlicher zum Ausdruck. Bei der Maximalfeldstärke $H = 16000$ AW/cm endlich deutet sich schon ein Prozeß an, der dem am $P_1^{\perp}$ beobachteten (Fig. 7d) ähnlich ist: es kommt zu einer Aufspaltung an der Stelle des ursprünglichen Maximums, d. h. es entsteht dort ein relatives Minimum. Der Entstehungsprozeß dieses Minimums ist hier jedoch ein ganz anderer; wir können an der Kurvenschar, Fig. 10, deutlich beobachten, wie das ursprüngliche Maximum nach rechts fortwandert, während es das im $P_1^{\perp}$-Fall (Fig. 7) nicht tat.

Wie wir sehen, ist die Intensitätsverteilung des Effektes in hohen Feldern beim $P_1^{\parallel}$ unsymmetrisch. Das ist (vgl. Fig. 6) hier nicht anders zu erwarten. Während beim $P_1^{\perp}$ die Rotation so erfolgte, daß bei Links- und bei Rechtsdrehung die Stellung der Elementarzelle zum Felde symmetrisch zur Nullage variierte, ist das beim $P_1^{\parallel}$ nicht der Fall. Wir haben hier zu unterscheiden zwischen Parallel- und Senkrechtlage der Ebene $b'c'd'$ einerseits und der parallelen und (möglichst) senkrechten Lage der beiden anderen (111)-Ebenen $a'b'd'$ und $a'c'd'$ andererseits. Alle vier Extremfälle erfolgen bei Winkeln φ, die in keiner Weise mehr symmetrisch zur Lage $\varphi = 0$ liegen. Daher zeigt auch das Bild der Intensität des Effektes in hohen Feldern keine Symmetrie zu einer Vertikalachse mehr, sondern wiederholt sich lediglich mit einer Periode von 180°, entsprechend der Symmetrielage zwischen Hauptachse (111) und Feld H.

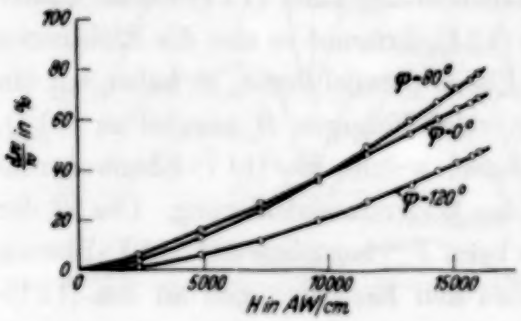


Fig. 11. K 194/21, $\frac{dw}{w} = f(H)$.

Die Feldabhängigkeit des Effektes, die Kurven $\frac{dw}{w} = f(H)$, zeigt Fig. 11. Für den $P_1^{\parallel}$-Fall sind hier wieder drei verschiedene Lagen des

Kristalls im Felde von Interesse: $\varphi = 0^0$, $\varphi = 80^0$ und $\varphi = 120^0$. (Der weitere Sonderfall $\varphi = 25^0$ unterscheidet sich von $\varphi = 0^0$ sehr wenig.) Der allgemeine Charakter der Kurvenform ist wieder ähnlich dem am $P_1^{\perp}$: Bei kleinen Feldstärken quadratischer Verlauf, dessen Krümmung bei höheren Feldern mehr und mehr zurückgeht. Auch hier kommt der Fall der Senkrechtstellung zwischen (111)-Achse und Feld H, $\varphi = 0^0$, am ehesten der Geradlinigkeit nahe, wie beim $P_1^{\perp}$-Fall bereits erwähnt wurde.

Das Überschneiden der beiden Kurven für $\varphi = 0^0$ und $\varphi = 80^0$ bei einer Feldstärke von $H \sim 10000$ AW/cm ist nach den Diagrammen der

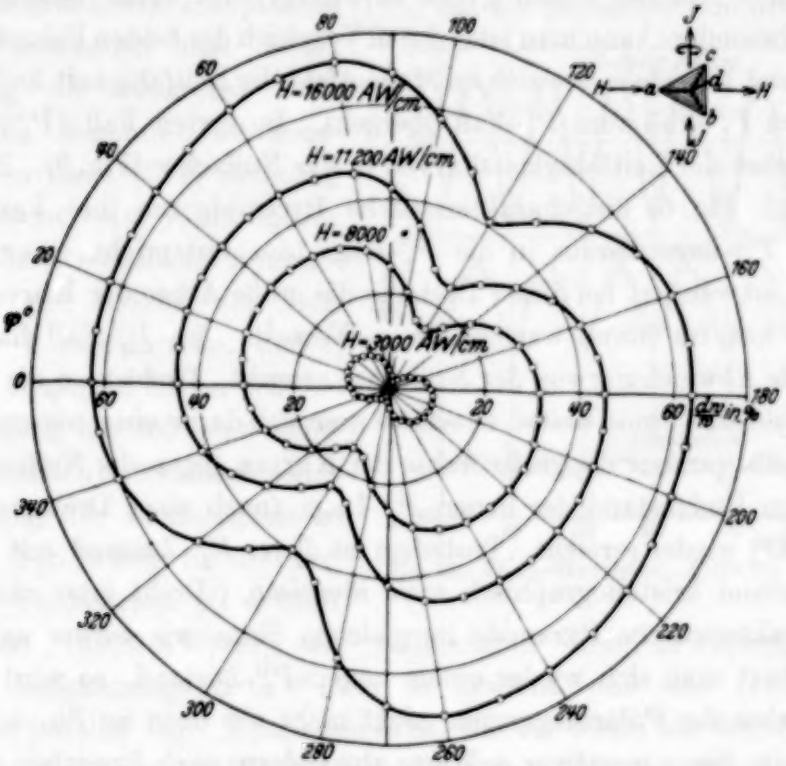


Fig. 12. Strukturdiagramme eines $P_1^{||}$-Bi-Einkristalls.

Fig. 10 selbstverständlich. Auch hier, beim $P_1^{||}$, hätte eine systematische Untersuchung der Abhängigkeit $\frac{\mathrm{d}\,w}{w} = f(H)$ für alle φ bereits früher den Einfluß der Kristallstruktur auf diese Erscheinungen erkennen lassen. Leider hat man sich bisher aber immer auf einen oder zwei φ-Werte beschränkt.

Wie beim $P_1^{\perp}$-Fall sollen auch hier beim $P_1^{||}$ die vollständigen Polardiagramme für die Leitfähigkeit des Kristalles im Magnetfeld wiedergegeben werden (Fig. 12). Für die Beziehungen zwischen den Richtungen von Strom, Feld, Polarwinkel und Rotationsachse gilt das gleiche, was

schon beim $P_1^{\perp}$ (Fig. 9) ausgeführt wurde. Wenn das Feld H horizontal und die (111)-Achse vertikal zur Zeichenebene liegen, so steht die Rotationsachse — gleichzeitig die Stromrichtung J — senkrecht zu beiden.

Um auch hier die Verhältnisse an Hand der Drehung der Elementarzelle übersehen zu können, denke man sich wieder die Skizze rechts oben in Fig. 12 in den Anfangspunkt des Systems parallel verschoben. Sie stellt eine Aufsicht auf den oberen Teil der Elementarzelle des Bi-Gitters dar, nämlich die dem $P_1^{\parallel}$ entsprechende Pyramide $a'b'c'd'$ der Fig. 6. Man kann dann sehr deutlich den Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeitsbild des Diagramms und der Stellung des Bi-Gitters zum Felde verfolgen.

Insbesondere kann man jetzt durch Vergleich der beiden Polardiagramme (Fig. 9 und 12) sehen, wie sich im Magnetfeld die Leitfähigkeit ändert, wenn man vom $P_1^{\perp}$-Fall zum $P_1^{\parallel}$-Fall übergeht. Im ersten Fall ($P_1^{\perp}$) liegt die große Achse der Leitfähigkeitskurven in der Nullachse (Fig. 9). Dreht man jetzt (vgl. Fig. 6) die charakteristische Pyramide um ihre Vertikalachse aus der $P_1^{\perp}$-Lage heraus in die $P_1^{\parallel}$-Lage (das entspricht einer Drehung um 30^0), so wandert bei dieser Drehung die große Achse der Kurven aus der Nullage fort im Sinne wachsender φ-Werte[1]). Im $P_1^{\parallel}$-Fall hat sie die maximale Abweichung von der Nullachse erreicht. Dreht man die Pyramide jetzt im *gleichen* Sinne weiter, so nähert man sich damit einer neuen $P_1^{\perp}$-Lage. Demgemäß wandert die große Achse der Kurven gegen die Nullinie zurück, die sie im Endzustand der neuen $P_1^{\perp}$-Lage (nach einer Drehung von *insgesamt* 60^0) wieder erreicht. Trotzdem ist *dieser* $P_1^{\perp}$-Zustand mit dem Ausgangszustand kristallographisch *nicht* identisch. Dreht man nämlich hier die charakteristische Pyramide im gleichen Sinne wie vorher *noch* weiter, d. h. nähert man sich wieder einem neuen $P_1^{\parallel}$-Zustand, so wird jetzt die große Achse der Polardiagramme nicht mehr wie oben im Sinne positiver, sondern im Sinne negativer φ-Werte abwandern, nach Erreichen der neuen $P_1^{\parallel}$-Lage die maximale Abweichung haben und bei weiterer Drehung der Pyramide wieder der Nullachse sich nähern. Nach einer *Gesamtdrehung* von 120^0 ist diese wieder erreicht und damit ein neuer, dritter $P_1^{\perp}$-Zustand, der jetzt dem ersten wieder genau entspricht.

---

[1]) Um Irrtümer zu vermeiden, sei darauf hingewiesen, daß die hier betrachtete Drehung der *Pyramide* nichts zu tun hat mit der Rotation des *Kristalls* im Magnetfeld. Letztere wird durch den Winkel φ dargestellt. Eine Drehung der *Pyramide abcd*, welche die Elementarzelle des Bi-Gitters charakterisiert, bedeutet demgegenüber folgendes: Man betrachte die Leitfähigkeitsänderungen einer Reihe von Kristall*individuen*, deren Elementarzellen jeweils durch geeignete Kristallzüchtung Zwischenlagen zwischen den beiden Grenzfällen $P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$ besitzen.

Den physikalischen Grund für diese Erscheinung haben wir darin zu sehen, daß ein $P_1^{\parallel}$-Kristall, wie schon oben in anderem Zusammenhange erwähnt wurde, bei seiner Rotation im Magnetfeld nicht mehr links- und rechtssymmetrisch ist. Kristallographisch kommt dies darin zum Ausdruck, daß die Hauptachse des Bi-Kristalls nicht eine sechszählige Achse ist, sondern eine dreizählige Drehspiegelachse.

II. Kristalle vom P_3-Typus.

Wir kommen jetzt zur letzten Gruppe, den P_3-Kristallen[1]). Hier fällt die kristallographische Hauptachse (111) mit der Stabachse und der Stromrichtung zusammen und bildet gleichzeitig die senkrecht zum Magnetfelde liegende Rotationsachse. Um diese (111)-Richtung herum besteht beim Wismutgitter eine drei bzw. sechsfache Symmetrie (vgl. die Skizze der vollständigen Elementarzelle, Teil I, Fig. 16). Demnach haben wir bei einer Drehung um 360° eine sechsfache, periodisch sich wiederholende Schwankung der Leitfähigkeit zu erwarten. Fig. 13 zeigt für drei verschiedene Feldstärken ($H = 6100$, 11200 und 16000 AW/cm), wie vollkommen diese Erwartung erfüllt ist. Die Ausgangslage $\varphi = 0^0$ war so gewählt, daß eine $(11\bar{1})$-Ebene zum Felde parallel lag. Dem entspricht, wie wir schon bei den P_1-Typen sahen, ein Minimum der Widerstandsänderung. Nur war dieses Minimum bei P_1-Kristallen stets mehr oder weniger von dem Einfluß anderer Kristallflächen überdeckt. Im P_3-Fall in Fig. 13 haben wir es in Reinkultur. Das gleiche gilt für die bei möglichster Senkrechtstellung der $(11\bar{1})$-Ebene auftretenden Maxima der Widerstandsänderung ($\varphi = 30^0$). Diese Minima und Maxima wiederholen sich nach jeweils 60°, ebenso wie der ganze Kurvenverlauf einer 60°-Periode.

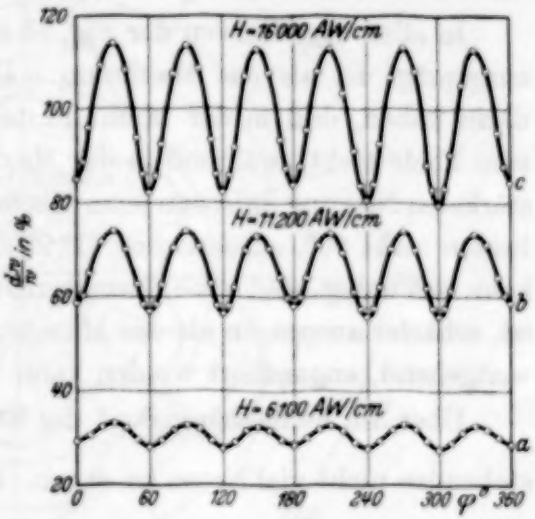


Fig. 13. Bi-P_3-Einkristall, K 194/41, $T = 20^0$ C.

Bei höheren Feldstärken bleibt das Kurvenbild qualitativ völlig ungeändert, lediglich die Stärke der Widerstandsschwankungen wächst. Ein prinzipieller Unterschied zwischen hohen und niedrigen Feldstärken

[1]) Auf die Arbeiten von L. Schubnikow und W. J. de Haas an P_3-Kristallen bei sehr tiefen Temperaturen wurde bereits in Teil I verwiesen.

wie bei den P_1-Typen ist hier auch gar nicht zu erwarten, da die Widerstandsänderung des P_3-Kristalls schon bei kleinen Feldstärken die vollständige bei der Rotation auftretende Kristallsymmetrie zeigt, gleichzeitig die höchste, die das Bi-Gitter überhaupt besitzt.

Der relativ hohe Absolutwert der Widerstandsänderung des P_3-Kristalls (maximal 115%!) ist dadurch zu erklären, daß Strom- und Feldrichtung für alle φ-Werte *so* zur (111)-Ebene stehen, daß das Feld die Elektronen in Kreisbahnen zwingt, deren Ebenen senkrecht zur (111)-Ebene stehen. Wir sahen oben schon, daß dieser Fall bei der (111)-Ebene zu Maximalwerten der Widerstandsänderung Veranlassung gibt.

In allen drei Kurven der Fig. 13 sieht man, daß das Minimum schärfer ausgeprägt ist als das Maximum. Diese Erscheinung mag ihren Grund darin haben, daß in der Minimumstellung die (111)-Ebene *exakt* parallel zum Felde steht, während in der Maximumstellung, d. h. der Stellung der stärksten Neigung zwischen jener Ebene und dem Felde, der Winkel zwischen beiden nicht 90°, sondern nur 71° 25′ beträgt. Das Minimum des Effektes kann sich daher, weil seine charakteristische Stellung vollkommen erreichbar ist, schärfer ausprägen als das Maximum, dessen Grenzlage nur, wenn auch weitgehend, angenähert werden kann.

Über die Feldabhängigkeit des Effektes ist im P_3-Fall nach dem Vorstehenden nicht viel Neues zu sagen. Fig. 14 gibt die Kurven $\frac{\mathrm{d}w}{w} = f(H)$ für die Stelle eines Minimums und eines Maximums. Sie zeigen, ebenso wie die P_1-Typen, erst quadratischen Anstieg, der mit wachsender Feldstärke mehr und mehr in einen linearen übergeht. Ebenso wie wir früher fanden, daß der lineare Teil um so eher erreicht wird, je mehr die (111)-Ebene der P_1-Kristalle dem Felde parallel lag, finden wir hier am P_3-Kristall das gleiche bezüglich der $(11\bar{1})$-Ebene. Man sieht deutlich, wie im Falle der Parallelität zwischen dieser Ebene und dem Felde ($\varphi = 60°$) die Kurve den linearen Teil eher erreicht als bei stärkerer Neigung.

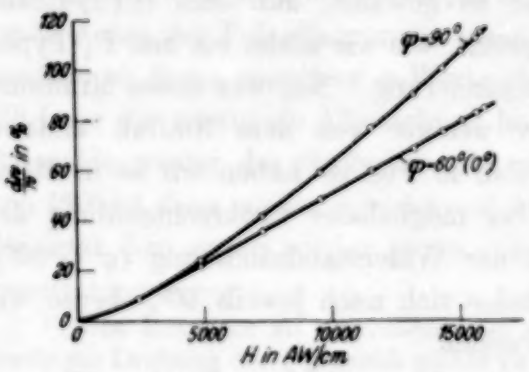


Fig. 14. K 194/41, $\frac{\mathrm{d}w}{w} = f(H)$.

Zum Schluß ist in Fig. 15 auch für diesen Kristalltyp noch das Polardiagramm wiedergegeben. Bezüglich der Angaben über Strom, Feld, Rotationsachse, Kristallachse, Polarwinkel φ usw. gilt Analoges wie in den

früheren P_1-Fällen (Fig. 9 und 12) und braucht nicht wiederholt zu werden. Die (1 1 1)-Achse liegt hier beim P_3 so — nämlich senkrecht zur Zeichenebene — daß die Hauptspaltebene *in* die Zeichenebene der Fig. 15 fällt. Im Nullpunkt des Diagramms ist eine Aufsicht auf diese Hauptspaltebene angedeutet (in Kreisform). Ätzt man diese Ebene mit geeigneten Ätzmitteln (z. B. alkoholischer Salpetersäure), so treten in ihr die Ätzfiguren des Bi hervor: zwei Gruppen von gleichschenkligen Dreiecken, den Basisflächen der

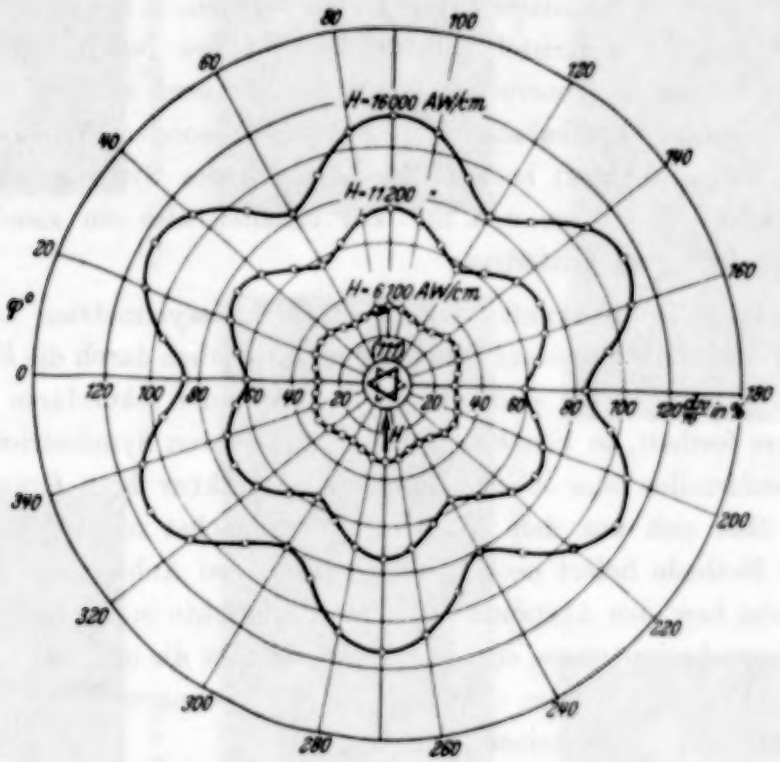


Fig. 15. Strukturdiagramme eines P_3-Bi-Einkristalls.

Elementarzelle des Bi-Gitters, deren eine um 60° gegen die andere verdreht ist. In Fig. 15 sind zwei solcher Dreiecke übereinander gezeichnet. Der Pfeil H stellt die Feldrichtung dar. In der gezeichneten Ausgangslage ($\varphi = 0^0$) ist dann das Feld zu einer (1 1 $\bar{1}$)-Ebene parallel — gleichzeitig auch noch zu einer der physikalisch vollkommen gleichwertigen (1 1 $\bar{1}$)-Ebenen (gestrichelt). Bei einer Drehung des H-Vektors kann man dann den Zusammenhang zwischen dem Leitfähigkeitsdiagramm und der jeweiligen Stellung des Gitters im Felde in völlig klarer Weise übersehen. Man erkennt hier auch ganz deutlich, daß mit der sechsfachen Periodizität der Widerstandsänderung bereits alles gegeben ist, was die Kristallsymmetrie erwarten läßt.

Schlußbemerkungen.

Wir sehen an den vorstehenden Diagrammen, insbesondere an den letzten des P_3-Typus, wie sauber die sechsfache Symmetrie des Bi-Gitters in den Leitfähigkeitsmessungen im Magnetfelde herauskommt. Man kann wohl kaum erwarten, daß die Symmetrie von Netzebenen in einer einfachen physikalischen Messung deutlicher zum Ausdruck kommt, als es hier geschieht. Wir können die Lage sämtlicher Ebenen, welche die Elementarzelle des Bi-Gitters begrenzen, feststellen, d. h. bis auf den Abstandsparameter die Kristallstruktur des Metalles bestimmen; darüber hinaus finden wir im Innern der Elementarzelle noch solche Ebenen, die durch bestimmte physikalische Eigenschaften besondere Wichtigkeit besitzen, z. B. die dichtest besetzte Ebene (111) des Systems, die Hauptspaltebene des Bi-Gitters u. a. m. Wir erhalten also ein ziemlich vollkommenes Bild vom Gitterbau.

Bezüglich der Herkunft dieser Leitfähigkeitssymmetrien kann man nun noch einmal die Frage aufwerfen, ob sie tatsächlich durch die *Elementar*zelle des Gitters bedingt sind. Wenn man an einer sekundären Struktur des Gitters festhält, so könnten die hier betrachteten Symmetrien auch in den *Sekundär*zellen oder -blöcken dieser Überstruktur ihren Grund haben. Darüber läßt sich aus dem Vorstehenden zunächst nichts entscheiden; denn die Methode liefert noch keine quantitativen Anhaltspunkte für die Einlagerung bzw. den Abstand der Atommittelpunkte in der Zelle. Es sind bereits Versuche im Gange, eine Entscheidung über die obige Frage herbeizuführen. Praktisch werden allerdings die hier gewonnenen Ergebnisse von dieser Entscheidung in keiner Weise berührt.

Neben den verschiedenen Methoden der Röntgenuntersuchung ist das hier beschriebene Verfahren bisher das Einzige, welches eine Bestimmung der Lage von Kristallachsen in einem Einkristallstück gestattet, ohne den Kristall zu verletzen oder irgendwie mechanisch zu beanspruchen. Alle anderen Verfahren, wie das der Untersuchung durch Spaltung, durch Abätzen oder dergleichen, zerstören den Kristall in mehr oder weniger hohem Maße. Und während bei den Röntgenverfahren meist recht umfangreiche Einrichtungen notwendig sind, kann man bei der neuen elektrischen Methode mit den denkbar einfachsten Mitteln arbeiten (Messung eines Widerstandes im Magnetfeld).

Es ist dabei durchaus nicht nötig — wie im Vorstehenden noch geschehen ist — die Leitfähigkeits-Struktur-Diagramme punktweise aufzunehmen, sondern man kann mit dem Oszillographen bzw. einem Saiten-

Fig. 16. $P_1^{\perp}$, $H = 14\,800$ AW/cm.

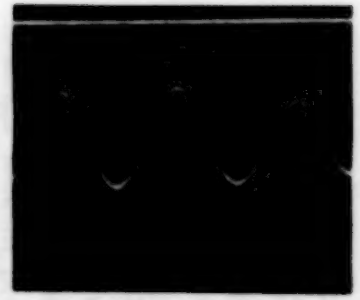


Fig. 17. P_3, für alle Feldstärken gleichartig.

a) $H = 7\,325$ AW/cm,

b) $H = 10\,700$ AW/cm,

c) $H = 13\,300$ AW/cm.

d) $H = 14\,800$ AW/cm,

e) $H = 15\,950$ AW/cm.

Fig. 18. $P_1^{\parallel}$.

galvanometer arbeiten. Sämtliche Kurven dieser Arbeit wurden in solcher Weise noch einmal besonders aufgenommen und nachgeprüft[1]) (vgl. Fig. 16 bis 18). Die Vorrichtung dazu wurde bereits eingangs erwähnt. Man hat lediglich den Kristall mit einem kleinen Synchronmotor in gleichmäßige Rotation zu versetzen und dann die Spannungsschwankungen zwischen den Potentialdrähten zu registrieren.

So wurde auf elektrischem Wege der Gitterbau der Kristalle mit dem Oszillographen direkt sichtbar gemacht!

Dieses Verfahren eignet sich besonders gut für die Untersuchung anderer Metalle, bei denen die Widerstandsschwankungen im Magnetfeld wesentlich kleiner sind als beim Wismut: man kann dann die Spannungs*schwankungen* ohne weiteres verstärken und so bequem meßbar machen.

Einer Anregung Herrn Prof. von Laues folgend kann man nun auf Grund der Ergebnisse des ersten und zweiten Teiles dieser Arbeit die Flächen der Leitfähigkeit bzw. Leitfähigkeitsänderung des Wismutkristalls im Magnetfelde bestimmen, analog etwa den Elastizitäts- oder Wellenflächen eines Kristalls. Auf die Ergebnisse dieser Untersuchung werden wir in Kürze an dieser Stelle näher eingehen.

Zusammenfassung.

Es wird die magnetische Widerstandsänderung des Wismuteinkristalls unter solchen Bedingungen untersucht, daß lediglich die Richtung zwischen dem Feld und den Kristallachsen variiert wird. Dann zeigt sich, wie an einer Reihe der wichtigsten Einkristallorientierungen nachgewiesen werden kann, daß die Leitfähigkeit im Magnetfeld die gleiche Symmetrie aufweist, wie das Gitter selbst, im Gegensatz zur Leitfähigkeit ohne äußeres Feld. Man gelangt so zu einer *eindeutigen* Bestimmung der Gitterstruktur, d. h. einer Bestimmung der Gitterelementarzelle und des Kristallsystems, ohne, wie bei den Röntgenmethoden, gleichzeitig die Atomabstände zu bekommen.

Das Verfahren gestattet es, mit *einfachen* Hilfsmitteln und ohne den Kristall irgendwie zu verletzen, die Lage der Achsen in ihm zu bestimmen. Bezüglich der Widerstandsänderung im Magnetfeld ergibt sich, daß es nur Sinn hat, Messungen an Einkristallen mit bestimmter Orientierung vor-

---

[1]) Herrn Dr. F. Howey bin ich für seine wertvolle Hilfe bei diesen Registrierungen zu großem Dank verpflichtet.

zunehmen, wenn man die wahren Gesetze der magnetischen Widerstandsänderung kennen lernen will.

Nachtrag.

Während der Abfassung dieses Manuskriptes erfuhr der Verfasser, daß Herr Dr. L. Nordheim zur Zeit das gleiche Problem theoretisch behandelt. Das vorläufige Ergebnis der Nordheimschen Arbeit, daß nämlich die Widerstandsänderung eines Metallkristalles im Magnetfeld abhängig sein müsse von der Richtung der Kristallachsen gegen das Feld, steht mit unseren Resultaten aufs Beste in Einklang.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität der Universität.

Hannover, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. II.

Von **W. Messerschmidt** in Halle (Saale).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Juli 1933.)

Die sogenannten Schwankungen zweiter Art der Ultrastrahlung werden an Hand früherer Beobachtungen besprochen. Es zeigt sich, daß diese sich durch Abweichungen vom mittleren Barometereffekt und durch einen wahrscheinlichen erdmagnetischen Einfluß erklären lassen.

In einer früheren Arbeit „Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung“[1]) war vom Verfasser die Ansicht ausgesprochen worden, daß am gleichen Beobachtungsorte die primäre Intensität der Ultrastrahlung als konstant innerhalb der dort angegebenen Meßgenauigkeit angesehen werden kann. Nicht erwähnt waren in dieser Arbeit die sogenannten Schwankungen zweiter Art, weil der Verfasser glaubte, daß sich eine Besprechung dieser Fragen erübrigte, weil ja Abweichungen vom mittleren Barometereffekt genügend bekannt waren, durch die sich die Schwankungen zweiter Art zum großen Teil erklären lassen. Schon Steinke[2]) hatte darauf hingewiesen, daß in kurzen Zeitabschnitten die Strahlungsintensität oft vom mittleren Barometereffekt abweicht. Eine Erklärung hierfür ist jedoch von ihm nicht gegeben worden. Die hallischen Beobachtungen aus den Jahren 1930 und 1931 zeigten, daß für die allseitig gefilterte Strahlung der mittlere Barometereffekt über einen Zeitraum von einem Monat erstreckt stets recht gut übereinstimmende Werte lieferte. Besonders bemerkt wurden charakteristische Abweichungen bei schnell vorüberziehenden Barometertiefs[3]). Es war also bereits erwiesen, daß zum großen Teil die Abweichungen vom mittleren Barometereffekt durch dynamische Vorgänge in der Atmosphäre bedingt sind. In einer neuen Arbeit von V. F. Hess[4]) wird die Konstanz der primären Strahlungsintensität angezweifelt. Er spricht dabei die Vermutung aus, daß die Schwankungen zweiter Art durch eine Änderung der primären Strahlungsintensität hervorgerufen werden. Gerade diese Deutung liegt eigentlich fern, da die Strahlung bei Berücksichtigung der bis jetzt bekannten Schwankungsursachen höchst selten größere Abweichungen von der mittleren Intensität zeigt. Es liegt

---

[1]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.
[2]) E. Steinke, ebenda **64**, 48, 1930.
[3]) W. Messerschmidt u. W. S. Pforte, ebenda **73**, 677, 1932.
[4]) V. F. Hess, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. (im Erscheinen).

deshalb viel näher, den Grund dieser Schwankungen im irdischen Geschehen zu suchen.

Wieweit eine Klärung in diesen Fragen durch die früheren hallischen Messungen möglich ist, soll jetzt beschrieben werden. Einige längere Meßreihen aus dem Jahre 1931 mit geöffnetem Panzer, mit 10 und mit 20 cm starken Bleifiltern wurden zu täglichen Mittelwerten zusammengefaßt, nachdem sie nach dem mittleren Barometereffekt auf gleichen Barometerstand korrigiert waren. Aus den reduzierten Einzelwerten war zuvor eine statistische Verteilung aufgestellt, aus der je nach den Versuchsbedingungen eine mittlere Streuung von 0,7 bis 1% für den Stundenwert gefunden war.

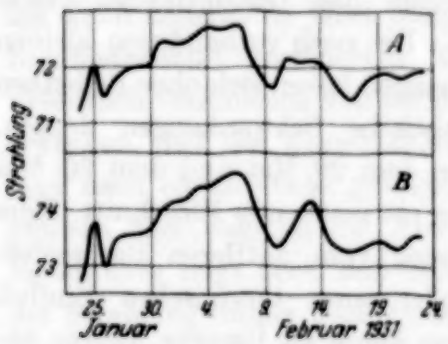


Fig. 1. Kammer A und Kammer B, beide allseitig 10 cm Pb.

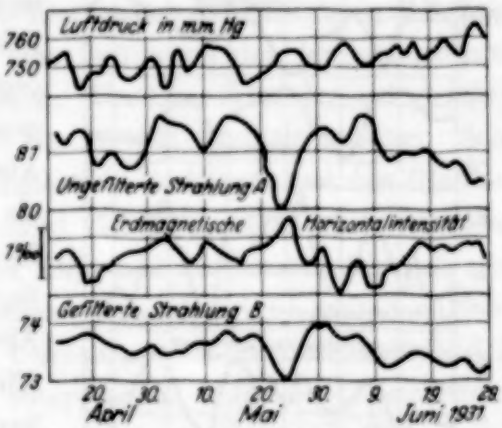


Fig. 2. Vergleich der Schwankungen der Ultrastrahlung mit denen des Erdmagnetismus.

In diesen Werten sind also auch die durch die Schwankungen zweiter Art bedingten Abweichungen enthalten. Es ist deshalb nicht zulässig zu sagen, daß der tägliche Mittelwert höchstens eine Schwankung von $1/\sqrt{24}$ des Stundenwertes besitzen darf, und daß jeder Wert, der außerhalb der sich ergebenden Grenzen von etwa $\pm 0{,}2\%$ liegt, dort nicht mehr richtig am Platze ist. Zeichnet man die täglichen Mittelwerte fortlaufend auf, so streuen die Punkte tatsächlich nicht willkürlich um den Mittelwert, sondern zeigen des öfteren Abweichungen, die sich über mehrere Tage erstrecken. Da die Beobachtungen in Halle stets mit zwei gleichen Ionisationskammern durchgeführt sind, ist eine Vergleichsmöglichkeit gegeben, wieweit an diesen Schwankungen beide Kammern unter gleichen und verschiedenen Filterungsbedingungen beteiligt sind. Fig. 1 enthält die Messungen mit den Kammern A und B, wobei beide allseitig mit 10 cm Blei umgeben waren. Die Kurven stimmen recht gut überein (Korrelation $K = 0{,}92$). Bei einem Vergleich von ungefilterter und gefilterter Strahlung geht der

exakte Zusammenhang bei wachsender Absorberdicke mehr und mehr verloren. Die Ergebnisse sind:

Ungefilterte und gefilterte Strahlung, allseitig 10 cm Pb; Korrelation $K = 0{,}62$.

Ungefilterte und gefilterte Strahlung, allseitig 20 cm Pb; Korrelation $K = 0{,}40$.

Bei Betrachtung der Kurven A (ungefilterte Strahlung) und B (allseitig 10 cm Pb) in Fig. 2 ist die Kurve A viel unruhiger, wenn auch beide im allgemeinen einen ähnlichen Gang zeigen. Die Kurve B ist in ihrem Anfang, etwa vom 14. April bis 20. Mai, und am Ende, vom 9. Juni bis zum Schluß, recht ruhig; es hat sich lediglich gegen Ende das Gesamtniveau etwas gesenkt. Die noch vorhandenen kleinen Abweichungen lassen sich ohne Bedenken als statistische Schwankungen deuten. Zwischen dem 20. Mai und dem 30. Mai liegt aber ein markanter Einschnitt. Eine Abweichung vom mittleren Barometereffekt oder einen thermischen Einfluß kann man kaum als Ursache hierfür annehmen, weil der Luftdruck in der Zeit bis zum 20. Mai vielen Veränderungen unterworfen war, die sich nicht (vor allem in der gefilterten Strahlung) ausgewirkt haben. Clay hat nun für die unter ähnlichen Bedingungen gefilterte Strahlung eindeutig eine Abnahme der Strahlungsintensität mit abnehmender magnetischer Breite, d. h. mit wachsender Horizontalintensität des Erdmagnetismus gefunden[1]). Es lag deshalb nahe, die Schwankungen zweiter Art mit denen der Horizontalkomponente des Erdmagnetismus zu vergleichen. Gerade dem Minimum in der Strahlung entspricht ein Maximum in der erdmagnetischen Feldstärke. Auch im übrigen Verlauf sind die Kurven (vor allem B) in großen Zügen gegenläufig. Einen Zusammenhang zwischen Strahlungsintensität und erdmagnetischen Störungen hatte bereits früher Corlin in Nordschweden gefunden[2]). Leider war es nicht möglich, diese Ergebnisse

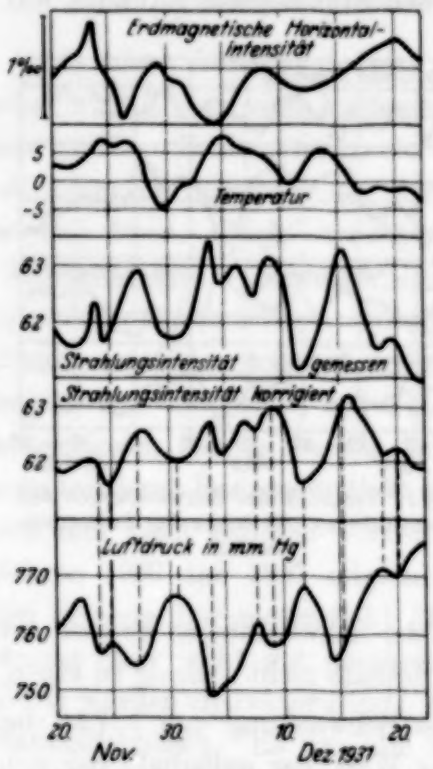


Fig. 3. Messungen mit 20 cm Pb.

[1]) J. Clay, Naturwissensch. **21**, 43, 1933.
[2]) A. Corlin, Lund Observatory Circular **1**, 3, 1931.

an den hallischen Messungen zu vergleichen, da größere momentane magnetische Störungen während der Messungen nicht zu verzeichnen waren. Ein Einfluß von kleineren kurzzeitigen erdmagnetischen Schwankungen war an den einzelnen Stundenwerten der Ultrastrahlung nicht zu erkennen, da diese durch die statistischen Schwankungen der Ionisation schon an sich eine gewisse Unruhe besitzen. Die langsamen Änderungen des Erdmagnetismus machen sich aber im gleichen Sinne bemerkbar wie die von Clay nachgewiesene magnetische Breitenabhängigkeit der Ultrastrahlung.

In Fig. 3 sind Messungen bei allseitiger Filterung durch 20 cm Blei zusammengestellt. Ein Übereinstimmen mit dem Erdmagnetismus ist nicht mehr zu erkennen. Dagegen bringen die Kurven den klaren Beweis, daß nicht immer der mittlere Barometereffekt eine Reduktion der Ionisationswerte auf einen konstanten Wert bringen kann. Der Charakter der auf gleichen Barometerstand korrigierten Kurve ist in den Umkehrpunkten nicht wesentlich verschieden von der unkorrigierten. Es könnte fast den Glauben erwecken, daß der Korrekturfaktor nicht richtig gewählt ist. Korrigiert man nach einem etwas größeren oder kleineren Barometereffekt, so vergrößern sich dagegen die Abweichungen. Ein Vergleich mit der Barometerkurve zeigt aber, daß sich die Umkehrpunkte im Luftdruck und in der Strahlung immer noch eindeutig entsprechen. Man könnte annehmen, daß sich diese Barometerstörungen ebenso in der Kurve *B* (Fig. 2) mit 10 cm Pb-Filterung hätten bemerkbar machen müssen. Die Kurve hinter 20 cm Blei stammt aber aus dem Winter, wo die Witterungsstörungen weit einschneidender sind als im Sommer. Es geht also aus den Beobachtungen hervor, daß sich wahrscheinlich am gleichen Beobachtungsorte in Meereshöhe die Schwankungen der erdmagnetischen Feldstärke in der Ultrastrahlung bis zu einer Absorberdicke von 10 cm Blei neben Abweichungen vom mittleren Barometereffekt, die durch dynamische Vorgänge in der Atmosphäre bedingt sind, bemerkbar machen.

Eine einwandfreie Klärung dieser Fragen können erst die Messungen des internationalen Beobachterkreises bringen; denn dann wird es möglich sein, Messungen miteinander zu vergleichen, die an verschiedenen Orten unter vollkommen anderen meteorologischen Verhältnissen gemacht sind. Ein erdmagnetischer Einfluß auf die Ultrastrahlung muß sich hier, falls er vorhanden ist, recht gut ausprägen.

Herrn Prof. Dr. A. Nippoldt, Potsdam, und Herrn Dr. R. Bock, Niemegk, danke ich für die Vermittlung der erdmagnetischen Daten.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

(Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.)

Eine neue Form des Strom-Meßsystems am Kathodenstrahloszillographen.

Von **A. Matthias, B. v. Borries** und **E. Ruska** in Berlin.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Juli 1933.)

Die neue Anordnung der Stromschleife wird beschrieben. Die Homogenität des von ihr erzeugten Feldes, die Meßempfindlichkeit und Induktivität werden ermittelt. Erste Ausführungsformen der Stromschleife mit einer und mehreren Windungen werden gezeigt und mit ihnen erhaltene Oszillogramme von Wanderwellenströmen wiedergegeben. Die allgemeine Anwendbarkeit der neuen Stromschleife wird diskutiert.

Einleitung. Obwohl Braun schon 1897 in seiner ersten Arbeit: „Über eine Methode zum Studium und zur Demonstration des zeitlichen Verlaufs variabler Ströme“ [1]) als erstes Meßobjekt des Kathodenstrahloszillographen den elektrischen Strom eingeführt hatte und erst Ebert[2]) zur Messung von Spannungen übergegangen war, ist in der Folgezeit nur in wenigen, auf den Kathodenstrahloszillographen bezüglichen Arbeiten von unmittelbaren Strommessungen die Rede. Insbesondere sind an den im letzten Jahrzehnt entwickelten Hochleistungsoszillographen, bei denen die Auflösungsgrenze nicht mehr durch die Strahlintensität, sondern nur noch durch die Trägheit der Elektronen und durch die Eigenfrequenz des Meßsystems gegeben ist, unseres Wissens bisher nur Spannungsoszillogramme aufgenommen worden. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß bei den bisherigen Anordnungen die Induktivität der Meßspule sehr groß war, so daß die Eigenfrequenz niedrig lag; weiterhin war die Meßempfindlichkeit sehr gering. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, zu zeigen, wie durch eine neuartige Ausbildung der Spule beide Nachteile beseitigt werden können.

Anordnung der neuen Stromschleife. Um einerseits die stromführenden Drähte der Meßspule zur Erhöhung der Empfindlichkeit nahe an den abzulenkenden Kathodenstrahl heranzubringen und andererseits das magnetische Feld zur Verminderung der Induktivität auf *den* Raum zu beschränken, welchen es zur Ablenkung des Kathodenstrahls unbedingt erfüllen *muß*,

---

[1]) F. Braun, Wied. Ann. **60**, 552—559, 1897.
[2]) H. Ebert, Wied. Ann. **64**, 240, 1898.

wird die Spule, ähnlich wie es auch von Tellez-Plasentia[1]) vorgeschlagen wurde, innerhalb des Vakuums angeordnet. Indessen werden nicht nach Tellez-Plasentia zwei gegenüberliegende, ebene Scheibenspulen verwendet, zwischen denen der Strahl abgelenkt werden soll, sondern es wird eine einzige Spule vorgeschlagen[2]). Diese ist kästchenförmig ausgebildet, so daß der Strahl die schmalen Stirnseiten des Kästchens durchfällt, von denen die erste mit einem runden Loch, die zweite mit einem länglichen Schlitz versehen ist. Das Kästchen kann als Spule mit einer Windung

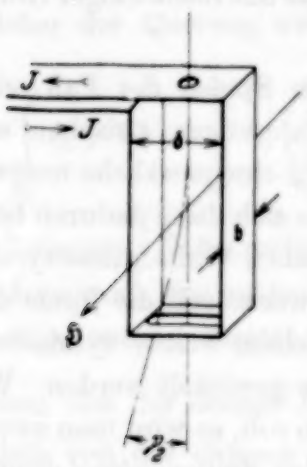


Fig. 1. Anordnung der Meßschleife mit einer Windung (schematisch).

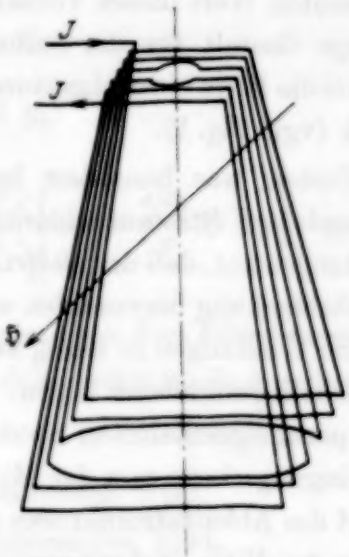


Fig. 2. Anordnung der Meßschleife mit mehreren Windungen in Pyramidenform (schematisch).

ausgebildet werden und besteht dann aus einem einzigen Kupferband (vgl. Fig. 1); bei vieldrähtigen Spulen aus verhältnismäßig dünnem Draht soll auf den Längsseiten der Spulen ein konstanter Strombelag entstehen, während an den Stirnseiten die einzelnen Drähte seitlich um die Durchtrittsöffnungen des Strahles gekröpft werden.

Die Tiefe d (cm) des Kästchens ist, ebenso wie der Abstand paralleler Ablenkplatten, durch die Größe der Auslenkung des Strahles und dessen Durchmesser bestimmt. Eine Vergrößerung der Empfindlichkeit und Verkleinerung der Induktivität gegenüber dieser Anordnung kann man noch erzielen, wenn man dem Kästchen in Analogie zu geneigten Ablenkplatten eine trapezförmige Gestalt gibt. Der eintrittseitige Abstand der Längsseiten ist dann nur noch durch den Durchmesser des Kathodenstrahles bedingt,

[1]) T. Tellez-Plasentia, Franz. Pat. 641461.
[2]) Von A. Matthias.

der austrittseitige Abstand außerdem noch durch die Strahlauslenkung. Die Homogenität des magnetischen Feldes in der Schwingungsebene des Strahles, die zur Erreichung einer stromproportionalen Ablenkung gefordert werden muß, ist, wie später gezeigt wird, um so besser, je größer die Breite b (cm) der Seitenflächen gegenüber dem Abstand d ist. Andererseits ist die Empfindlichkeit σ (AW/cm) der Anordnung um so höher, je kleiner das Verhältnis von Seitenbreite zu Seitenabstand ist. Zwischen beiden Forderungen wird man bei gleichmäßigem Strombelag zweckmäßig einen konstanten Wert dieses Verhältnisses wählen, so daß sich auch eine trapezförmige Gestalt für die Seitenflächen ergibt und damit die ganze Meßschleife die Form einer abgestumpften Pyramide mit rechteckiger Grundfläche erhält (vgl. Fig. 2).

Treten, was besonders bei vieldrähtigen Spulen der Fall sein kann, während des Stromdurchlaufs so hohe Spannungen zwischen einzelnen Windungen auf, daß das *elektrische* Feld bereits eine merkliche unerwünschte Strahlablenkung hervorrufen würde, so lassen sich diese dadurch beseitigen, daß die Windungen in bezug auf ihre elektrischen Verhältnisse symmetrisch zur Schwingungsebene liegen. Zu diesem Zwecke soll die Spule dann aus zwei parallelgeschalteten Spulenhälften bestehen, welche symmetrisch zur Schwingungsebene von der Mitte zum Rande gewickelt werden. Wenn ein Punkt des Ablenkstromkreises geerdet werden soll, so wird man zweckmäßig den in der Mitte (Schwingungsebene) liegenden Spulenanfang dazu wählen.

Berechnung des Feldes, der Empfindlichkeit und der Induktivität der Meßschleife. Zur Berechnung der Schleife gehen wir von den Bewegungsgleichungen des Elektrons im magnetischen Felde aus. Für ein Elektron, das infolge seiner Erzeugungsspannung E (Volt) die Längsgeschwindigkeit v (cm/sec) hat und das zwischen zwei Durchstoßebenen mit den Ordinaten y_1 und y_2 durch ein zu v senkrechtes magnetisches Feld $\mathfrak{H}$ (Amp./cm) beliebig verteilter Stärke abgelenkt wird, gelten folgende Beziehungen:

(e/m spezifische Ladung, r Krümmungsradius der Strahlbahn).

Zentripetalkraft:

$$K_m = 0{,}4\,\pi\, e\, v\, \mathfrak{H}. \tag{1}$$

Beschleunigung:

$$b_m = 0{,}4\,\pi\,\frac{e}{m}\,v\,\mathfrak{H} = \frac{v^2}{r}. \tag{2}$$

Zuwachs des Ablenkwinkels:

$$\mathrm{d}\gamma = \frac{\mathrm{d}\,l}{r} = 0{,}4\,\pi\,\frac{e/m}{v}\,\mathfrak{H}\,\mathrm{d}\,l. \tag{3}$$

Ablenkwinkel:

$$\gamma = 0{,}4\,\pi\,\frac{e/m}{v}\int_{l_1}^{l}\mathfrak{H}\,\mathrm{d}\,l. \tag{4}$$

Bei kleinen Winkeln γ, um die es sich bei Strommeßsystemen immer handelt, kann mit genügender Annäherung der tg durch sein Argument und ferner die Bogenlänge l durch ihre Projektion auf die Achse ersetzt werden, so daß sich ergibt

$$\mathrm{tg}\,\gamma = \gamma, \tag{5}$$

$$l = y. \tag{6}$$

Es ist daher der Querweg zwischen y_1 und y_2:

$$s_2 = \int_{y_1}^{y_2}\mathrm{tg}\,\gamma\,\mathrm{d}\,y = \int_{y_1}^{y_2}\mathrm{tg}\left(\int_{l_1}^{l}\mathrm{d}\gamma\right)\mathrm{d}\,y = \int_{y_1}^{y_2}\left(\int_{y_1}^{y}0{,}4\,\pi\,\frac{e/m}{v}\,\mathfrak{H}\,\mathrm{d}\,y\right)\mathrm{d}\,y. \tag{7}$$

Die Integrale $\int \mathfrak{H}\,\vartheta\,y$ zerfallen in eine Summe von drei Einzelintegralen, weil der Integrand, das magnetische Feld, sich an jeder Stelle durch lineare Superposition zusammensetzt aus:

1. dem von der oberen Stirnseite herrührenden Feld,
2. dem von der unteren Stirnseite herrührenden Feld,
3. dem von den Längsseiten herrührenden Feld.

Aus Symmetriegründen folgt, daß längs aller Geraden, die die Ebenen der Stirnleiter senkrecht durchdringen, die von den Stirnleitern erzeugten Ablenkfelder symmetrisch zur jeweiligen Stirnebene, aber vorzeichenvertauscht verteilt sind. Daher werden die von $-\infty$ bis $+\infty$ genommenen Integrale über diese Feldstärken für die oberen wie die unteren Stirnleiter einzeln identisch zu Null. Auszuwerten bleibt nur das Integral über die von den Seitenbändern erzeugte Feldstärke.

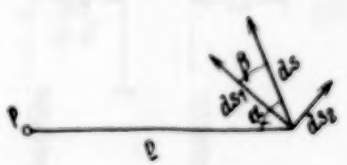


Fig. 3. Zerlegung eines Stromelements in Komponenten.

Nach dem Gesetz von Biot-Savart ist die im Aufpunkt P vom Stromelement $I\cdot\mathrm{d}\,s$ erzeugte, zur Ebene $P-\mathrm{d}\,s$ senkrechte Feldstärke $\mathrm{d}\,\mathfrak{H}_{(\mathrm{Res.})}$

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{H}_{(\mathrm{Res.})} = \frac{J}{4\,\pi\,\varrho^2}\sin\,\alpha\,\mathrm{d}\,s, \tag{8}$$

wenn ϱ der Radiusvektor von ds nach P und α der Winkel zwischen ϱ und ds ist. Zerlegt man nach Fig. 3 das Leiterelement ds in seine Komponenten ds_1 und ds_2, die beide nacheinander von dem Strom I durchflossen sind, so ist die von diesen Komponenten in P erzeugte Feldstärke $d\mathfrak{H}_{(\text{Komp.})}$, wenn β den Winkel zwischen ds und ds_1 bezeichnet

$$d\mathfrak{H}_{(\text{Komp.})} = \frac{J}{4\pi\varrho^2}\sin(\alpha-\beta)\,ds_1 + \frac{J}{4\pi\varrho^2}\sin[\alpha+(90-\beta)]\,ds_2, \quad (9)$$

Durch trigonometrische Umformung ergibt sich die Identität von (8) und (9), nämlich

$$d\mathfrak{H}_{(\text{Res.})} = d\mathfrak{H}_{(\text{Komp.})}. \quad (10)$$

Danach lassen sich also die zum Strahl geneigten Leiter durch treppenförmige Stromführung mit der Stufenhöhe dy ersetzen. Die zu dem Strahl senkrechten Stromelemente fallen aus den oben erörterten Symmetriegründen für die Integralbildung aus, so daß nur noch die zur Achse parallelen Stromelemente zu berücksichtigen sind, die einen mit y variablen Abstand haben.

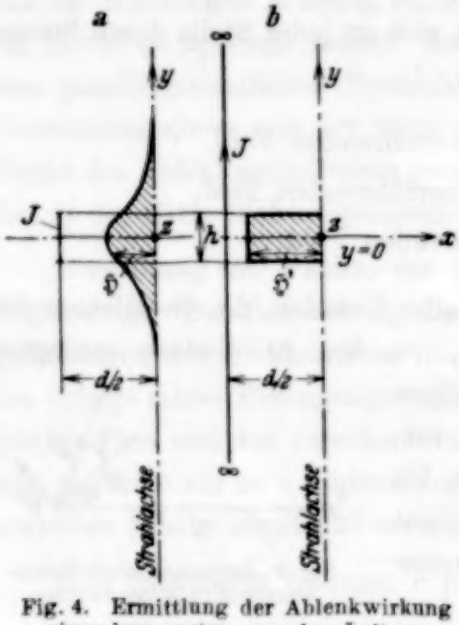


Fig. 4. Ermittlung der Ablenkwirkung eines begrenzten, geraden Leiters.

Um die Empfindlichkeit der Schleife zu berechnen, muß als wichtigste Größe die Winkelablenkung γ_2, die das Elektron nach Durchlaufen des ganzen Systems erfahren hat, bekannt sein. Sie ergibt sich aus (4) nach Substitution von (6), und wenn auch die Wirkung der Randfelder berücksichtigt werden soll, zu

$$\gamma_2 = 0{,}4\pi\frac{e/m}{v}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{H}\,dy. \quad (11)$$

Für $\mathfrak{H}$ wird dabei der Wert der Feldstärke auf der y-Achse eingesetzt, eine Näherung, die wir später als zulässig finden werden.

Es zeigt sich nun, daß wir das Integral in (11) durch ein für unsere weitere Rechnung bequemeres Integral ersetzen können. Es errechnet sich nämlich einerseits der Wert dieses Integrals für ein zur Integrationsachse

paralleles begrenztes Leiterstück mit den in Fig. 4a gegebenen Bezeichnungen in folgender Weise

$$\mathrm{d}\,\mathfrak{H} = \frac{J}{4\pi\varrho^2}\sin\alpha\,\mathrm{d}\eta, \tag{12}$$

$$\sin\alpha = \frac{d/2}{\varrho}, \tag{13a}$$

$$\varrho = \sqrt{(d/2)^2 + (y-\eta)^2}, \tag{13b}$$

$$\mathfrak{H} = \frac{J}{4\pi}\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}} \frac{d/2}{\sqrt{(d/2)^2 + (y-\eta)^2}^3}\,\mathrm{d}\eta, \tag{14}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{H}\,\mathrm{d}y = 2\int_0^{\infty}\frac{J}{2\pi}\int_0^{h/2}\frac{d\,2}{\sqrt{(d/2)^2 + (y-\eta)^2}^3}\,\mathrm{d}\eta\,\mathrm{d}y = \frac{J\,h}{\pi\,d}. \tag{15}$$

Nimmt man andererseits nach Fig. 4b an, daß der Leiter unbegrenzt lang ist, so gilt für die von ihm erzeugte Feldstärke $\mathfrak{H}'$

$$\mathfrak{H}' = \frac{\oint \mathfrak{H}'\,\mathrm{d}\,l}{\pi\,d} = \frac{J}{\pi\,d}. \tag{16}$$

Integriert man diese Feldstärke $\mathfrak{H}'$ längs der Achse, jedoch nur über die Länge h, so ergibt sich

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{+\frac{h}{2}}\mathfrak{H}'\,\mathrm{d}\,y = \int_0^{h}\mathfrak{H}'\,\mathrm{d}\,y = \mathfrak{H}'\,h = \frac{J\,h}{\pi\,d}, \tag{17}$$

Es ist also

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathfrak{H}\,\mathrm{d}\,y = \int_0^{h}\mathfrak{H}'\,\mathrm{d}\,y. \tag{18}$$

Die Gleichheit von (15) mit (17) zeigt, daß für jeden begrenzten geraden Leiter das Integral der von ihm erzeugten Feldstärke längs einer zu ihm parallelen unendlich langen Geraden denselben Wert hat, wie das Integral über die gleiche aber auf die Leiterlänge beschränkte Gerade der Feldstärke, die man bei Annahme eines unendlich langen Stromleiters erhält. Auf unser Ablenkproblem angewandt, bedeutet dies: die Gesamtablenkung, die ein Elektron durch ein zu seiner Flugrichtung paralleles Stromelement

erfährt, ist die gleiche, die es durch einen unendlich langen Stromleiter innerhalb der Länge des Leiterelementes erfahren würde. Wir erhalten daher für die Gesamtablenkung

$$\gamma_2 = 0{,}4\,\pi\,\frac{e/m}{v}\int_0^h \mathfrak{H}'\,\mathrm{d}\,y. \tag{19}$$

Als neuer Integrand $\mathfrak{H}'$ muß die z-Komponente (senkrecht zur Auslenkebene des Strahles) der Feldstärke in einer unendlich langen Bandschleife der Breite b berechnet werden. Fig. 5 zeigt einen zur Systemachse (y-Achse) senkrechten Schnitt durch die Schleife. Mit den dort bezeichneten Größen gelten die Beziehungen

$$\cos\varphi_1 = \frac{d\,2 - x}{r_1}, \qquad \cos\varphi_2 = \frac{d/2 + x}{r_2}, \tag{20a}$$

$$r_1 = \sqrt{\left(\frac{d}{2} - x\right)^2 + (\zeta - z)^2}, \quad r_2 = \sqrt{\left(\frac{d}{2} + x\right)^2 + (\zeta - z)^2}. \tag{20b}$$

Die z-Komponente der Feldstärke ergibt sich bei N Schleifenwindungen mit dem Strom i zu

$$\left.\begin{aligned}
\mathfrak{H}' &= \int_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} \frac{i\,N}{2\,\pi\,b}\,\frac{\cos\varphi_1}{r_1}\,\mathrm{d}\,\zeta + \int_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} \frac{i\,N}{2\,\pi\,b}\,\frac{\cos\varphi_2}{r_2}\,\mathrm{d}\,\zeta, \\
&= \frac{i\,N}{2\,\pi\,b}\left(\int_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} \frac{\frac{d}{2} - x}{\left(\frac{d}{2} - x\right)^2 + (\zeta - z)^2}\,\mathrm{d}\,\zeta + \int_{-\frac{b}{2}}^{+\frac{b}{2}} \frac{\frac{d}{2} + x}{\left(\frac{d}{2} + x\right)^2 + (\zeta - z)^2}\,\mathrm{d}\,\zeta\right). \\
&= \frac{i\,N}{2\,\pi\,b}\left(\operatorname{arctg}\frac{\frac{b}{2} - z}{\frac{d}{2} - x} + \operatorname{arctg}\frac{\frac{b}{2} - z}{\frac{d}{2} + x} + \operatorname{arctg}\frac{\frac{b}{2} + z}{\frac{d}{2} - x} + \operatorname{arctg}\frac{\frac{b}{2} + z}{\frac{d}{2} + x}\right).
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

Die x-Komponente des magnetischen Feldes läßt sich in ähnlicher Weise ermitteln; sie verschwindet aus Symmetriegründen in den beiden Mittelebenen. Mit $z = 0$ ergibt sich aus (21) die Inhomogenität des magnetischen Feldes in der x-Richtung, d. h. die Feldstärke $\mathfrak{H}_x'$ in der Auslenkebene des Strahls, bezogen auf deren Wert in der Achse $\mathfrak{H}_0'$. Dieser Quotient gibt einen Anhaltspunkt für die Linearität der Ablenkung, und ist nur von dem Verhältnis der Breite b zum Abstand d abhängig, welches eingeführt wird mit

$$m = \frac{b}{d}. \tag{22}$$

Die x-Inhomogenität ist in Fig. 6a für $m = 1$ und $m = 3$ aufgetragen; sie kann bei $m = 3$ praktisch schon vernachlässigt werden.

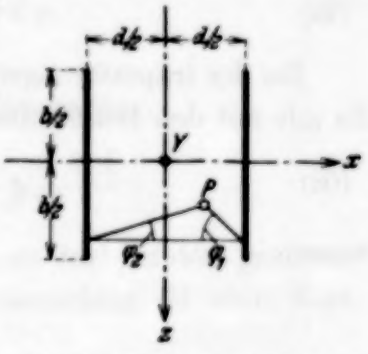


Fig. 5. Schnitt durch die unendlich lange Bandschleife senkrecht zur Systemachse.

Die z-Inhomogenität der z-Komponente interessiert bezüglich der Frage nach der gleichmäßigen Ablenkung aller Einzelstrahlen des Bündels. Sie ist neben der x-Inhomogenität maßgebend für die elektronenoptische

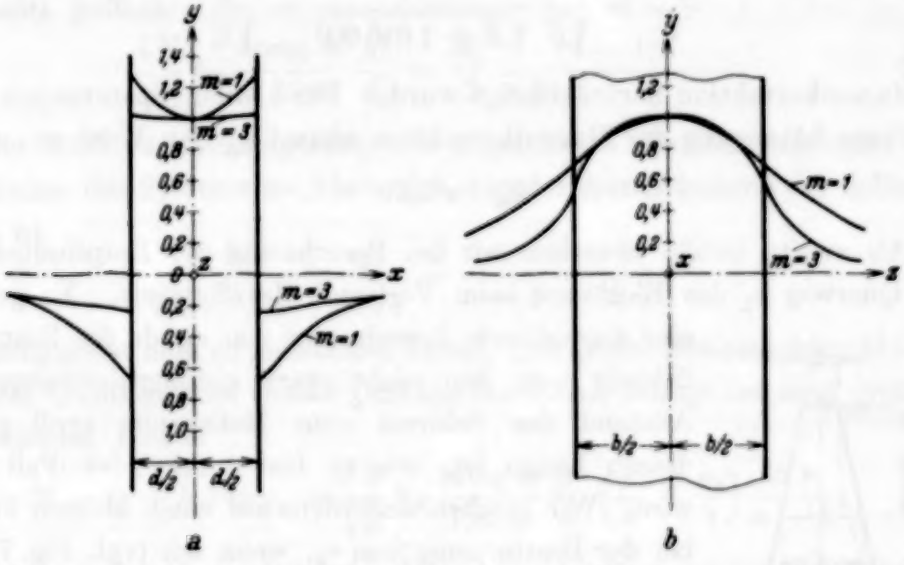


Fig. 6. Inhomogenität des magnetischen Feldes in einer unendlich langen, parallelen Bandschleife.
a) in der Auslenkebene des Strahls (x-Inhomogenität),
b) in der zur Auslenkebene senkrechten Ebene (z-Inhomogenität).

Qualität des magnetischen Prismas und in Fig. 6b aufgetragen. Da bei $m = 3$ höchstens der dritte Teil der Bandschleife ausgefüllt wird, und dieser nach Fig. 6b ein sehr konstantes Feld aufweist, kann bei diesem Wert das Feld als in beiden Richtungen konstant angesehen werden. Man wird

sich daher im Interesse einer hohen Empfindlichkeit mit $m = 3$ begnügen. Es genügt dann, wenn man bei der Berechnung der Empfindlichkeit die Feldstärke auf der Achse zugrunde legt. Diese ist für $z = 0$ und $x = 0$

$$\mathfrak{H}_0' = \frac{2\,i\,N}{\pi\,d}\,\frac{\operatorname{arctg} m}{m}. \tag{23}$$

Bei der trapezförmigen Schleife ist der Abstand d eine Funktion von y. Es gilt mit den Bezeichnungen der Fig. 7

$$d = d_1\left[1 + (n-1)\,\frac{y}{h}\right], \tag{24}$$

wenn

$$\frac{d_2}{d_1} = n \tag{25}$$

gesetzt wird. Nun läßt sich (19) nach Substitution von (23) und (24) integrieren. Es folgt

$$\gamma_2 = \frac{i\,N}{\sqrt{E}}\,k_E\,\frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\,m}\,\frac{h}{d_1}\,\frac{\ln n}{n-1}, \tag{26}$$

wobei durch

$$\frac{e/m}{v} = \frac{1}{\sqrt{E}}\,\frac{300}{\sqrt{E + 1\,016\,000}} = \frac{k_E}{\sqrt{E}} \tag{27}$$

die Massenkorrektion berücksichtigt wurde. Bei kleinen Spannungen oder bei Vernachlässigung der Massenkorrektion nimmt k_E den Wert an

$$k_E = 0{,}3. \tag{28}$$

Als zweite Größe brauchen wir bei Berechnung der Empfindlichkeit den Querweg s_2 des Elektrons beim Verlassen des Systems. Es genügt eine angenäherte Berechnung von s_2, da die Empfindlichkeit von ihm nicht stark abhängt, solange der Abstand des Schirms vom Meßsystem groß gegen dessen Länge ist, wie es fast immer der Fall sein wird. Wir machen außerdem nur einen kleinen Fehler bei der Bestimmung von s_2, wenn wir (vgl. Fig. 7) bei der Berechnung der Winkelablenkung am Ort y innerhalb der Schleife [inneres Integral von (7)] statt die tatsächliche — von der ganzen Leiterlänge h erzeugte — Feldstärke $\mathfrak{H}$ von außerhalb der Schleife bis y zu integrieren die Teilfeldstärke $\mathfrak{H}''$, die von dem Leiterstück der Länge y erzeugt wird, über die ganze Achse integrieren. Dieses Integral hat aber entsprechend der

Fig. 7. Schnitt durch die trapezförmige Schleife in der Auslenkebene des Strahls.

Gleichheit von (17) und (15) denselben Wert, wie das von 0 bis y genommene Integral über die Feldstärke $\mathfrak{H}'$. Es wird daher aus (7) mit den Integrationsgrenzen nach Fig. 7

$$s_2 = 0{,}4\,\pi\,\frac{e/m}{v}\int_0^h\left(\int_0^y \mathfrak{H}_0'\,\mathrm{d}\,y\right)\mathrm{d}\,y. \tag{29}$$

Nach Substitution von (23) und (24) ergibt die Integration

$$s_2 = i\,N\,\frac{e/m}{v}\,\frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\,m}\,\frac{h^2}{d_1}\,\frac{n\ln n - n + 1}{(n-1)^2}. \tag{30}$$

Der Querweg in der Austrittsebene des Systems darf bei dem größten, zum maximalen Ablenkstrom I gehörigen Meßausschlag M den Wert

$$s_2 = \frac{d_2}{2} - \frac{d_1}{2} = \frac{d_1}{2}\,(n-1) \tag{31}$$

nicht überschreiten, soll nicht der Strahl, dessen Durchmesser nach Voraussetzung $= d_1$ ist, an einer der Seiten anstoßen. Durch Gleichsetzen von (30) und (31) folgt bei Berücksichtigung der Massenkorrektion durch Substitution von (27) die Bedingungsgleichung für eine dem Strahl und dem Meßproblem angepaßte Schleife

$$\frac{i\,N}{\sqrt{E}}\,k_E\,\frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\,m}\,\frac{h^2}{d_1} = \frac{d_1}{2}\,\frac{(n-1)^3}{n\ln n - n + 1}. \tag{32}$$

Die Rückwärtsverlängerung des abgelenkten Strahles schneidet die Mittelachse des Systems im Abstand h_0 von der Austrittsebene der Schleife. Dabei ist

$$\frac{h_0}{h} = \frac{s_2}{h\,\operatorname{tg}\gamma_2} = \frac{n}{n-1} - \frac{1}{\ln n} \tag{33}$$

unabhängig von dem zu messenden Strom. Der größte Meßausschlag M (cm) auf dem Oszillogramm (halbe Oszillogrammhöhe) erfolgt bei dem größten Ablenkstrom I nach

$$M = (z + h_0)\operatorname{tg}\gamma_2 = \frac{J\,N}{\sqrt{E}}\,k_E\,\frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\,m}\,\frac{h^2}{d_1}\left(\frac{z}{h} + \frac{h_0}{h}\right)\frac{\ln n}{n-1}, \tag{34}$$

wobei z (cm) der Abstand der Austrittsebene des Systems von der Schreibfläche ist. Führt man in diese Gleichung die Bedingung für günstigste Schiefstellung der Spulenseiten, also streifenden Ein- und Austritt des Strahles durch Substitution von (32) in (34) ein, so erhält man

$$\frac{2\,M}{d_1\left(\frac{z}{h} + \frac{h_0}{h}\right)} = \frac{n-1}{\frac{n}{n-1} - \frac{1}{\ln n}} = \chi(n) = \frac{n-1}{h_0/h}. \tag{35}$$

In Fig. 8 sind die beiden von n abhängigen Größen $\chi(n)$ aus (35) und h_0/h aus (33) über n aufgetragen. Die Größe h_0/h läuft vom Wert 0,5 für $n = 1$ langsam bis zum Werte 1 bei $n = \infty$. Innerhalb des praktisch für Ablenkschleifen in Frage kommenden Bereichs $1 < n < 8$ erreicht sie nur den Wert 0,66 und kann daher bis auf eine Abweichung von $\pm$ 0,08 für erste Näherungsrechnungen mit dem Mittelwert

$$\frac{h_0}{h} = 0{,}58 \qquad (36)$$

angesetzt werden. Da h_0/h auf der linken Seite von (35) nur als additives Glied zu der im allgemeinen gegen 1 großen Zahl z/h tritt, kann mit

$$\chi(n) = \frac{2M}{d_1} \frac{1}{\frac{z}{h} + 0{,}58} \qquad (37)$$

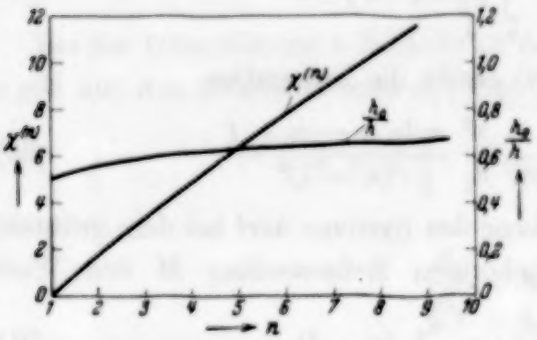


Fig. 8. $\chi(n) = \dfrac{n-1}{\frac{n}{n-1} - \frac{1}{\ln n}}$ und $\frac{h_0}{h} = \frac{n}{n-1} - \frac{1}{\ln n}$ als Funktion von n.

n aus Fig. 8 bestimmt werden[1]). Eine Möglichkeit, n explizit rechnerisch zu gewinnen, ergibt sich dadurch, daß im angegebenen Bereich $1 < n < 8$ mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1% eine Ersatzfunktion

$$n = 2\sqrt{\frac{\chi(n)^2}{7} + \chi(n) + 4} - 3 \qquad (38)$$

gilt, so daß sich mit (37) ergibt

$$n = 4\sqrt{\frac{1}{7}\left[\frac{M}{d_1\left(\frac{z}{h} + 0{.}58\right)}\right]^2 + \frac{1}{2}\frac{M}{d_1\left(\frac{z}{h} + 0{,}58\right)} + 1} - 3. \qquad (39)$$

Um bei der trapezförmigen Bandschleife die Meßempfindlichkeit einer Elektronenstrahlröhre als Funktion ihrer Abmessungen zu erhalten, bleibt nur noch übrig, die in (34) für den größten Meßausschlag noch stehende Funktionen von n, $\dfrac{\ln n}{n-1}$ ebenfalls durch die Abmessungen auszu-

[1]) Auch bei beliebigen Werten von z/h führt eine sukzessive Annäherung rasch und einfach zur strengen Bestimmung von n. Aus (35) folgt

$$n = \frac{2M}{d_1\left(1 + \frac{z/h}{h_0/h}\right)} + 1. \qquad (35\,a)$$

Zunächst wird h_0/h mit 0,58 angesetzt und mit diesem Wert n bestimmt. Für dieses n wird aus Fig. 8 ein genauerer Wert von h_0/h entnommen und das Verfahren wiederholt. Schon das sich jetzt ergebende n ist vom wahren Wert kaum mehr unterschieden.

drücken. Es zeigt sich, daß diese im interessierenden n-Bereich ($1 < n < 8$) genügend genau ($\pm 2{,}5\%$) als Näherungsfunktion von $\chi(n)$ und damit in Abhängigkeit von den Abmessungen der Röhre dargestellt werden kann. Es ist

$$\frac{\ln n}{n-1} = \frac{1}{1 + 0{,}23\,\chi(n)}. \tag{40}$$

Hiermit erhalten wir die Empfindlichkeit σ (cm/Amp.-Wind.).

$$\boxed{\sigma = \frac{M}{J\,N} = \frac{z + h_0}{\sqrt{E}}\, k_E\, \frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\, m}\, \frac{h}{d_1}\, \frac{1}{1 + \dfrac{0{,}46\, h\, M}{d_1\,(z + h_0)}}.} \tag{41}$$

σ muß hier als cm/Amp.-Wind. und nicht als cm/Amp. definiert werden, da nur die Ablenkstromwindungen ein Urteil über die Eigenschaften der Elektronenstrahlröhre und des Meßsystems erlauben. Eine Empfindlichkeit in cm/Amp. läßt sich ja immer durch große Windungszahl auf jeden beliebigen Wert bringen; dabei steigt aber quadratisch mit N die Induktivität.

Wir sehen aus Gleichung (41), daß die Empfindlichkeit der Wurzel aus der Erregerspannung umgekehrt proportional ist; mit $z + h_0$ wächst sie beschleunigt, mit h verzögert, mit größer werdender Oszillogrammhöhe $2\,M$ und eintrittsseitigem Abstand d_1 nimmt sie weniger als linear ab.

Für eine parallele Schleife mit dem Abstand d ergibt sich die Empfindlichkeit, wenn wiederum die Massenkorrektion berücksichtigt wird, zu

$$\sigma_{\parallel} = \frac{z + \dfrac{h}{2}}{\sqrt{E}}\, k_E\, \frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\, m}\, \frac{h}{d}. \tag{42}$$

Will man auch diese Schleife dem Strahl vom Durchmesser d' so anpassen, daß er streifend aus dem System austritt, so muß d aus geometrischen Gründen gewählt werden nach

$$d = \frac{h\, M}{z + \dfrac{h}{2}} + d'. \tag{43}$$

Die Empfindlichkeit einer solchen Schleife ist

$$\sigma_{\parallel} = \frac{z + \dfrac{h}{2}}{\sqrt{E}}\, k_E\, \frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\, m}\, \frac{h}{d'}\, \frac{1}{1 + \dfrac{h\, M}{d'\left(z + \dfrac{h}{2}\right)}}. \tag{44}$$

Durch Division von (41) durch (44) folgt die Empfindlichkeitssteigerung der trapezförmigen Schleife gegenüber der parallelen unter sonst gleichen Umständen:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\parallel}} = \frac{1 + \dfrac{h\,M}{d'\left(z + \dfrac{h}{2}\right)}}{1 + \dfrac{0{,}46\,h\,M}{d_1\,(z + h_0)}}. \tag{45}$$

Diese Empfindlichkeitssteigerung ist beträchtlich bei großer Plattenhöhe, großem Ablenkwinkel und kleinem Strahldurchmesser.

Für eine angenäherte Berechnung der Induktivität von Bandschleifen mit konstantem Verhältnis $m = b/d$ wird angenommen, daß der durch die Mittelebene der Schleife tretende Fluß mit allen Stromwindungen verkettet sei. Dann ergibt sich für die Induktivität L (Henry)

$$L = \frac{\operatorname{arctg} m}{1{,}25\,m}\,N^2\,h\,10^{-8}\ \text{(Henry)}. \tag{46}$$

Die tatsächliche Induktivität muß wegen der unvollständigen Verkettung kleiner sein.

Ausführungsbeispiele. In Fig. 9 ist eine Meßschleife mit einer Windung wiedergegeben. Das Verhältnis von Breite zu Abstand ist $m = 3$; die

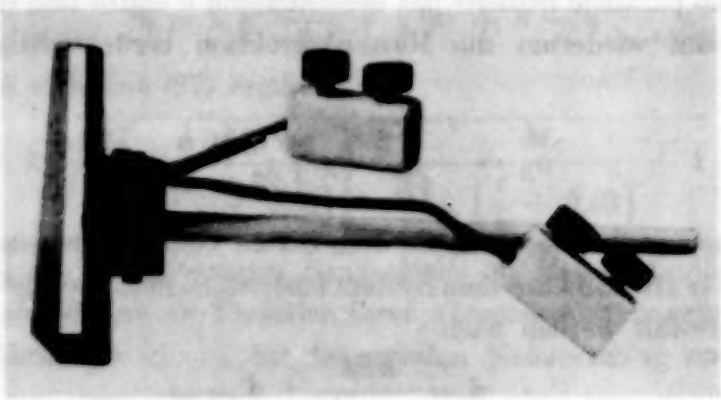


Fig. 9. Trapezförmige Meßschleife mit einer Windung $h = 6$ cm, $d_1 = 0{,}6$ cm, $d_2 = 1{,}1$ cm, $m = 3$.

Induktivität ist nach Gleichung (46) etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Henry. Die Empfindlichkeit der Schleife ist bei $E = 60000$ Volt, $z + h_0 = 63$ cm, $M = 4{,}5$ cm nach (41) $\sigma = 0{,}186$ cm/AW. Ein Kontrollversuch bei diesen Daten ergab die Charakteristik der Fig. 10. Man sieht die vollständige Linearität der Ablenkung. Die experimentelle Empfindlichkeit ergibt sich aus der Geraden zu $\sigma = 0{,}165$ cm/AW. Die relativ geringe Abweichung dürfte dadurch

hervorgerufen sein, daß der Strombelag in den Seiten dieser Spule nicht konstant war. Infolge der Durchtrittsöffnungen in den beiden Stirnseiten werden die Stromfäden aus der Nähe der Mittelebene, also des Strahls, wo sie die größte Ablenkwirkung haben, verdrängt. Fig. 11 zeigt eine Spule mit 20 Windungen, die aus Hochfrequenzlitze bestehen und von denen je fünf in Reihe oder parallel geschaltet werden können, so daß die Spule mit $N = 20$ und $N = 5$ betrieben werden kann. Als Wicklungsträger dient ein geklebtes Kästchen aus Hartpapier, welches mittels einer metallfreien Haltevorrichtung an einen Betätigungskörper im Vakuum verschiebbar angeordnet ist. Um Aufladungen des Trägerkörpers und dadurch bedingte elektrische Ablenkung des Kathodenstrahls zu vermeiden, ist unmittelbar vor dem Ablenksystem eine genügend große Blendenscheibe aus Aluminium angebracht.

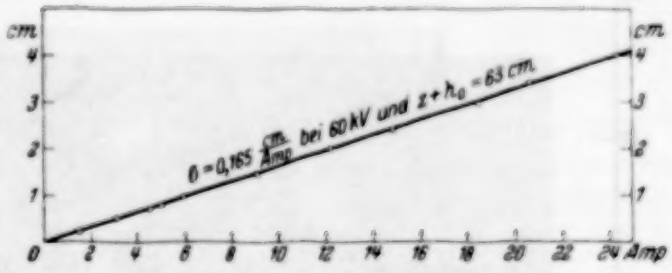


Fig. 10. Eichkurve der Meßschleife Fig. 9: $z + h_0 = 63$ cm, $E = 60000$ Volt.

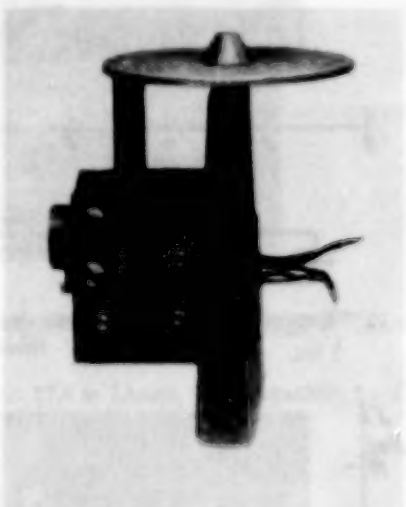


Fig. 11. Trapezförmige Meßschleife mit 20 Windungen.

Oszillogramme. Fig. 12 zeigt mit der dazugehörigen Schaltung den Strom am Ende eines kurzgeschlossenen Kabels, auf dessen Anfang ein Kondensator geschaltet wird. Es ergibt sich der theoretisch geforderte stufenförmige Anstieg des Stromes, welcher im weiteren Verlauf nach Abdämpfung der Stufen in eine Thomsonschwingung übergeht, deren Frequenz durch die Stoßkapazität und die Induktivität des Kabels gegeben ist. Wählt man als Stoßkondensator eine Kapazität, welche klein ist gegenüber der Kapazität des Kabels, so ergibt sich nur eine kleine Stromspitze, die am Anfang des Kabels gespiegelt wird, wie es das Oszillogramm Fig. 13 zeigt. In Fig. 14 ist der entsprechende Stromverlauf am Ende einer kurzgeschlossenen Freileitung wiedergegeben. Es zeigt sich, daß hier die Stromstufen bei gleicher Stoßspannung infolge des höheren Wellenwiderstandes der Freileitung entsprechend niedriger sind als beim Kabel. Auch sind

infolge der geringeren Dämpfung die Stufen eckiger. Die Fig. 15 und 16 zeigen schließlich den Stromverlauf am Anfang einer

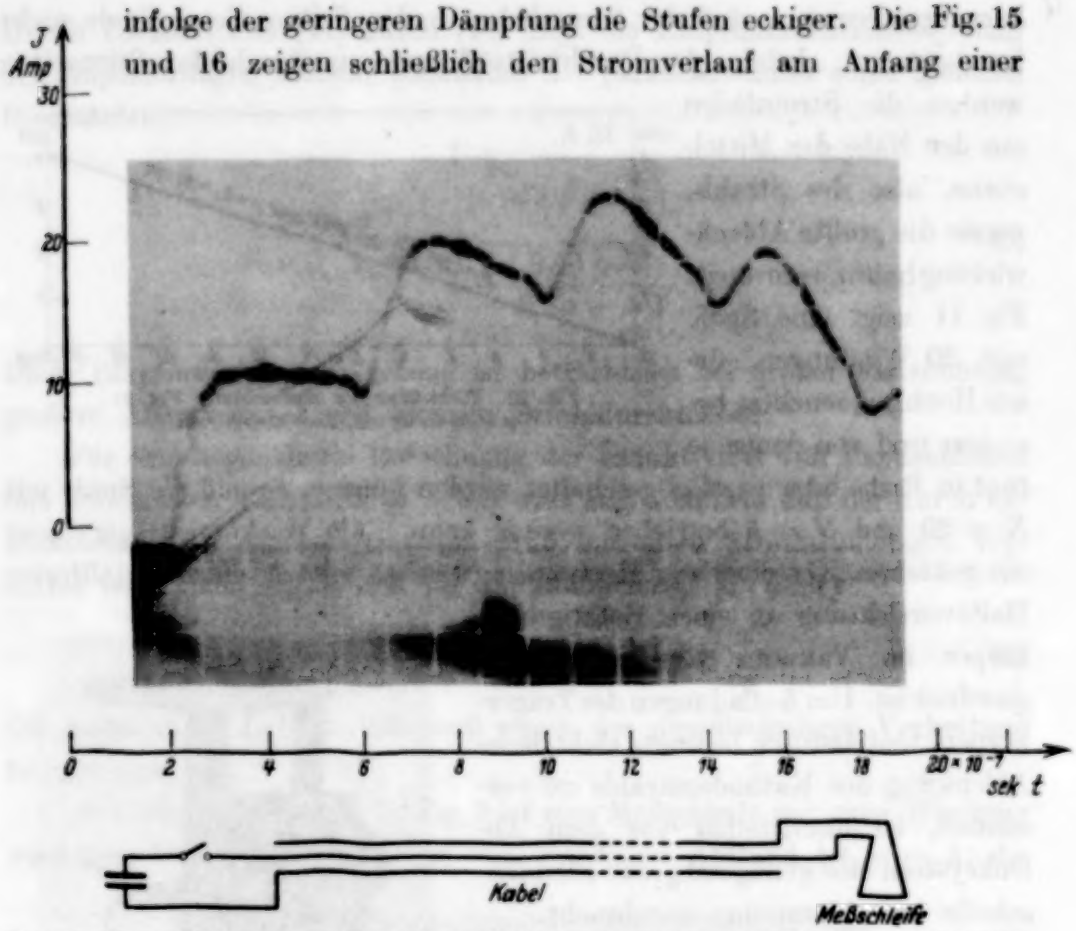


Fig. 12. Kurzschlußstrom am Ende eines Kabels von 32 m Länge, Stoßkapazität 60000 $\mu\mu$F, Stoßspannung 230 Volt.

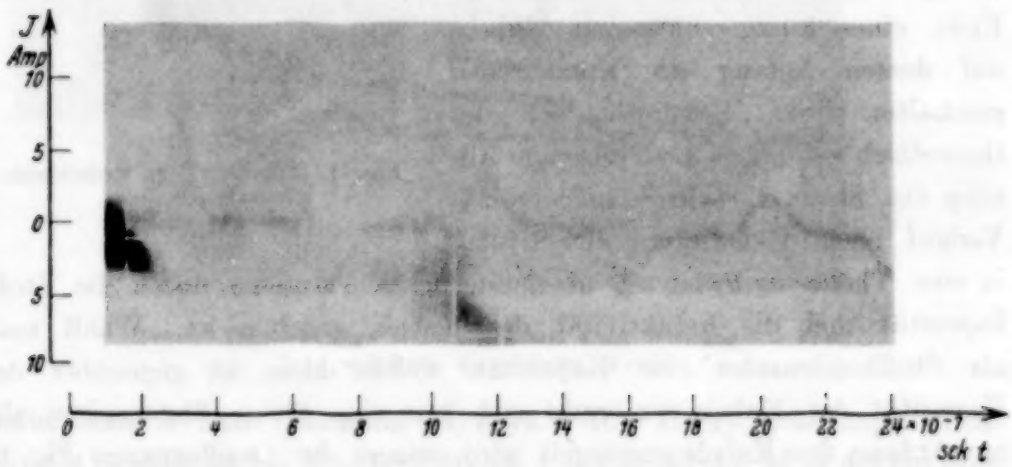


Fig. 13. Kurzschlußstrom am Ende eines Kabels von 32 m Länge, Stoßkapazität 1000 $\mu\mu$ F, Stoßspannung 230 Volt.

am Ende offenen bzw. kurzgeschlossenen Freileitung, auf die ein Kondensator geschaltet wird. Im einen Falle ergibt sich ein Oszillogramm,

welches dem Spannungsverlauf am Ende eines offenen Kabels entspricht, während im anderen Falle der Stromverlauf ähnlich ist, wie in Fig. 14.

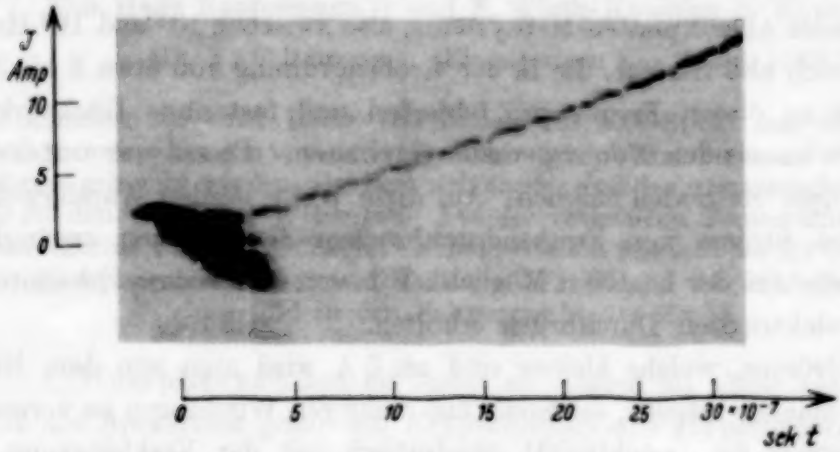


Fig. 14. Kurzschlußstrom am Ende einer Freileitung von 32,3 m Länge, Stoßkapazität 2 μ F, Stoßspannung 230 Volt.

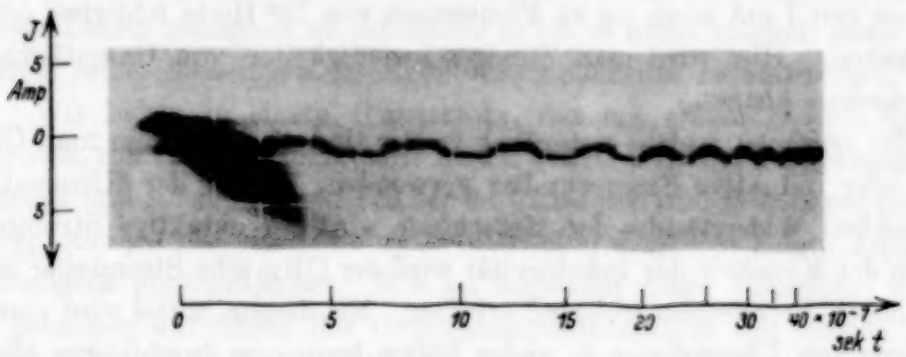


Fig. 15. Ladestrom am Anfang einer Freileitung von 32,3 m Länge, Stoßkapazität 2 μ F, Stoßspannung 230 Volt.

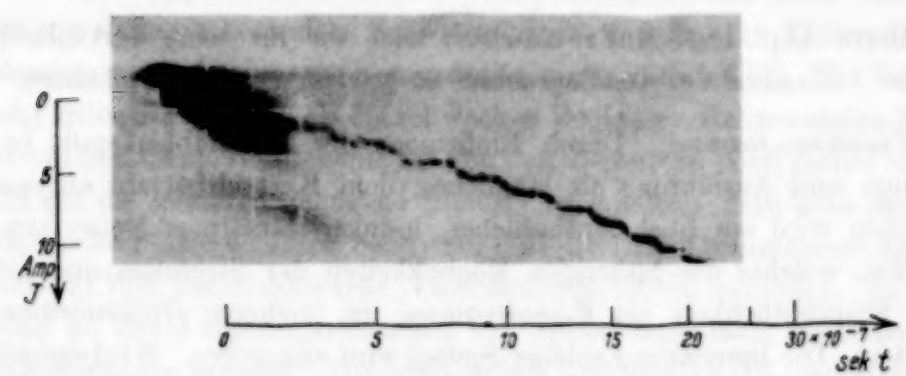


Fig. 16. Kurzschlußstrom am Anfang einer Freileitung von 32,3 m Länge, Stoßkapazität 2 μ F, Stoßspannung 230 Volt.

Alle Oszillogramme, Fig. 12 bis 16, sind mit Hilfe der Stromschleife, Fig. 9, und bei einer Strahlspannung von ≈ 70 kV aufgenommen.

Anwendbarkeit der neuen Stromschleife. Wegen der außerordentlich niedrigen Induktivität der Stromschleife mit einer Windung liegt die Eigenfrequenz dieses Meßsystems in der gleichen Größenordnung wie die Eigenfrequenz eines Ablenkplatten-Meßsystems, also zwischen 10^8 und 10^9 Hertz. Es lassen sich also Ströme, die in der Größenordnung von etwa 3 bis 30 A liegen, bis zu diesen Frequenzen fehlerfrei und fast ohne Rückwirkung auf den zu messenden Vorgang oszillographieren. Dieses war mit keiner der bisherigen Methoden möglich. Auf diese Weise werden Wanderwellenströme und Ströme von Funkendurchbrüchen der Messung zugänglich. Insbesondere aus der letzteren Möglichkeit lassen sich neuere Erkenntnisse über den elektrischen Durchbruch erhoffen.

Bei Strömen, welche kleiner sind als 3 A wird man von dem Mittel Gebrauch machen müssen, die Spule mit mehreren Windungen zu versehen. Dadurch steigt die Induktivität quadratisch mit der Verkleinerung des Stromes und die Eigenfrequenz sinkt linear mit dieser. Demnach lassen sich Ströme von 1 mA noch bis zu Frequenzen von 10^4 Hertz fehlerfrei oszillographieren. Hier wird man Zündgeschwindigkeiten von Gasentladungen untersuchen können.

Bei Strömen, welche wesentlich größer sind als 30 A kann man Ohmsche oder induktive Stromwandler verwenden. Wegen der Kleinheit des Ohmschen Widerstandes der Meßschleife wird der induktive Stromteiler, wegen der Kleinheit der Induktivität wird der Ohmsche Stromteiler bis zu sehr hohen Frequenzen fehlerfrei arbeiten. Mit diesem Mittel wird man die Messung von Überströmen in vielen Fällen bequemer durchführen können als nach der bisherigen Methode durch Abgreifen des Spannungsabfalles an einem Widerstand.

Herrn Dipl.-Ing. M. Freundlich sind wir für seine wertvolle Hilfe bei der Aufnahme der Oszillogramme zu großem Danke verpflichtet.

Zusammenfassung. Durch Einbringen der Stromablenkspule in das Vakuum und Ausbildung als längliches, dem Kathodenstrahl angepaßtes Kästchen wird ein hochempfindliches, induktivitätsarmes Meßsystem geschaffen, welches die bisherigen Möglichkeiten der Strommessung sowohl nach Empfindlichkeit als Eigenfrequenz um mehrere Größenordnungen erweitert. Die Berechnung solcher Spulen wird angegeben. Wiedergegebene Oszillogramme von Wanderwellenströmen zeigen verzerrungsfrei den theoretisch zu erwartenden Verlauf.

Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Kryptons.

Von **Hans Kopfermann** [1]) und **N. Wieth-Knudsen** in Kopenhagen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1933.)

Es konnten aus einer Reihe von Linien des Kr I-Spektrums die Hyperfeinstrukturaufspaltungen von sieben Termen ermittelt und in ein einheitliches Termschema gebracht werden, aus dem sich ergibt, daß das mechanische Moment des Kr 83 den Wert $I \geqq {}^7/_2$ besitzt. Aus der verkehrten Termordnung von sechs dieser Terme wird auf ein negatives magnetisches Moment des Kr 83 geschlossen. Die Komponenten der geraden Isotopen (78, 80, 82, 84, 86) fallen zusammen und in den Schwerpunkt des Kr 83.

1. Humphreys[2]) hat als erster an einigen im ultraroten und gelben Teil des Spektrums gelegenen Kryptonlinien eine Hyperfeinstruktur beobachtet. Da jedoch, wie durch die vorliegende Arbeit gezeigt wird, die Auflösung seines Spektralapparates nicht ausreichte, um die wahren Strukturen dieser Linien genügend zu erkennen, so ist es nicht möglich gewesen, auf Grund seiner Messungen die Kryptonkernmomente zu bestimmen.

Wir haben in einem Geisslerrohr, das mit einem Helium-Kryptongemisch von einigen Millimetern Druck gefüllt war, das Kryptonspektrum erzeugt und einen größeren Teil der im Ultraroten und Sichtbaren gelegenen Kryptonlinien mit einem Fabry-Perot-Etalon möglichst hohen Auflösungsvermögens photographiert. Wie im folgenden näher ausgeführt wird, ist es gelungen, auf Grund der Hyperfeinstrukturanalyse von einigen Termen das mechanische Moment des Kr 83-Kernes und das Vorzeichen seines magnetischen Momentes festzulegen[3]).

2. Die Hyperfeinstrukturen des Kryptonspektrums bieten der Beobachtung dadurch besondere Schwierigkeiten, daß in allen Linien eine sehr intensive zentral gelegene Komponente vorhanden ist, die 20- bis 30mal mehr Intensität besitzt als die schwachen Begleiter. Bei normalen Schwärzungen der Hauptkomponente ist von den Begleitern noch nichts zu sehen, und um die letzteren genügend intensiv zu erhalten, muß man die photographische Platte so stark belichten, daß die Hauptkomponente sehr breit erscheint und leicht schwache Nachbarkomponenten verdeckt. Es werden daher an das Auflösungsvermögen des Spektralapparates besonders große Anforderungen gestellt. Die grün-gelben und speziell die violetten Linien

[1]) Rockefeller Fellow.

[2]) C. J. Humphreys, Journ. Res. Bur. Stand. **7**, 453, 1931.

[3]) Eine kurze Notiz über die Ergebnisse dieser Arbeit erschien in den Naturwissenschaften **21**, 547, 1933.

erscheinen bis auf wenige Ausnahmen alle einfach, d. h. hier überstrahlt wegen nicht genügenden Auflösungsvermögens des Spektralapparates die Hauptlinie praktisch alle Begleiter. Je weiter man aber in das ultrarote Gebiet kommt, um so klarer tritt die Strukturierung der Linien hervor.

Tabelle 1.

Kryptonisotopenverhältnis[1]).

78	80	82	83	84	86
0,74	4,31	20,75	20,75	100	29,37

Aus den in Tabelle 1 angegebenen Prozentgehalten der Kryptonisotopen geht hervor, daß das Massenmischungsverhältnis der geraden Kryptonisotopen (78, 80, 82, 84, 86) zu dem einzigen ungeraden Isotop (83) 155 : 21 beträgt. Da man bisher noch niemals bei einem Isotop mit gerader Massenzahl eine Hyperfeinstrukturaufspaltung beobachtet hat, so muß man auch im Falle des Kryptons annehmen, daß die gefundenen Strukturen dem ungeraden Kr 83 zuzuordnen sind. Es werden daher die beobachteten Aufspaltungsbilder so gedeutet: die zentrale intensive Komponente in jeder Multiplettlinie stellt jeweils die Komponentensumme der geradzahligen Isotopen dar, die weder in sich aufspalten noch gegen einander eine meßbare Isotopieverschiebung besitzen; die schwachen Begleiter sind Hyperfeinstrukturkomponenten des Kr 83.

3. Von allen beobachteten Kryptonlinien besitzen nur die in Tabelle 2 angegebenen Linien, die Kombinationen zwischen Multiplettermen von $J = 0 \rightleftarrows J = 1$ sind, eine einfache relativ leicht auflösbare Struktur. Sie bestehen, wie Fig. 1 zeigt, aus je drei Komponenten, von denen die mittlere extrem intensiv ist.

Tabelle 2.

Hyperfeinstrukturen von Kombinationen $J = 1 \rightleftarrows J = 0$ in Einheiten von 0,001 cm^{-1}.

λ	Serienbezeichnung		$\Delta\nu_1$	$\Delta\nu_2$
8059	$1s_3 - 2p_4$	$5\,^3P_0 - 5\,^3S_1$	88	103
5580	$1s_2 - 2p_5$	$5\,^1P_1 - 5\,^3P_0$	133	109
4636	$1s_2 - 3p_5$	$5\,^1P_1 - 6\,^3P_0$	132	108
4351	$1s_2 - 2p_1$	$5\,^1P_1 - 5\,^1S_0$	134	110
4263	$1s_2 - 4p_5$	$5\,^1P_1 - 7\,^3P_0$	135	111

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 521, 1930.

Unter der oben gemachten Annahme muß man bei Linien dieses Typs für Kr 83 zwei Komponenten erwarten, wenn das mechanische Moment I den Wert $^1/_2$ hat, oder drei Komponenten, falls $I \geqq {}^3/_2$ ist (von denen aber nur die beiden äußeren sichtbar sein können, da die mittlere Komponente des Kr 83 von der Komponentensumme der geraden Kryptonisotopen verdeckt wird). Im Falle $I = {}^1/_2$ müßte das Intensitätsverhältnis der beiden beobachteten Kr 83 - Komponenten 2 : 1 sein; den Beobachtungen entspricht aber besser ein Intensitätsverhältnis von 3 : 2, was auf einen Wert von mindestens $I = {}^7/_2$ hindeutet.

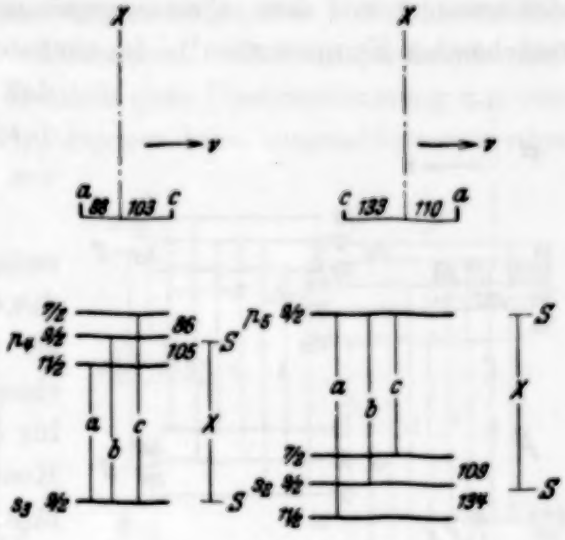


Fig. 1.
$\lambda = 8059$ Å. $\lambda = 5580$ Å.
Aufspaltungsbilder und Termschemata der Linien $\lambda = 8059$ Å und $\lambda = 5580$ Å.

Auch die Lage der Schwerpunkte spricht gegen den erstgenannten Wert des mechanischen Momentes. Der Schwerpunkt des Kr 83 würde z. B. bei $\lambda = 5580$ für $I = {}^1/_2$ um 0,028 cm^{-1} neben den Schwerpunkt der Hauptkomponente fallen. Da, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, der Schwerpunkt der geraden Isotopen sehr genau in den Schwerpunkt von Kr 84 fällt, so würde dann zwischen Kr 83 und Kr 84 eine Isotopieverschiebung von etwa 0,03 cm^{-1} bestehen. Nach den Erfahrungen, die man an den Isotopieverschiebungen im Hg und Pb gemacht hat, liegt der Schwerpunkt der ungeraden Isotopen jeweils annähernd in der Mitte zwischen zwei benachbarten geraden Isotopen. Die Verschiebung zwischen Kr 82 und Kr 84 würde also mindestens 0,05 cm^{-1} betragen. Entsprechende Abstände müßten sich auch für die anderen geraden Isotopen ergeben. Die Hauptkomponente der Linien zeigt aber auch bei den maximal verwendeten Etalonabständen (30 mm) eine symmetrische Intensitätsverteilung ohne jede Andeutung einer Struktur[1]). Der Wert $I = {}^1/_2$ scheidet also sicher aus; ebenso läßt sich zeigen, daß auch $I = {}^3/_2$ und $I = {}^5/_2$ weder mit den beobachteten Intensitäten noch mit der Lage der Schwerpunkte vereinbar sind.

[1]) Bei den stärksten ultraroten Linien, vor allem bei den auf dem s_5-Zustand endigenden Übergängen, wird kräftige Selbstumkehr beobachtet, die aber keine Andeutung von Unsymmetrie erzeugt.

Nimmt man an, daß zwischen zwei benachbarten geraden Kryptonisotopen eine Isotopieverschiebung von höchstens 0,01 cm^{-1} vorhanden ist — dies ist gerade noch mit der beobachteten Breite der Hauptkomponente vereinbar — so kommt man zu einem mechanischen Moment von $I \geqq {}^7/_2$ in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Intensitätsverhältnis der entsprechenden Komponenten[1]). Im nächsten Abschnitt wird gezeigt werden, daß der hier nahe gelegte Wert von I durch Termabstände bei Übergängen von $J = 1 \to J = 1$ bestätigt wird.

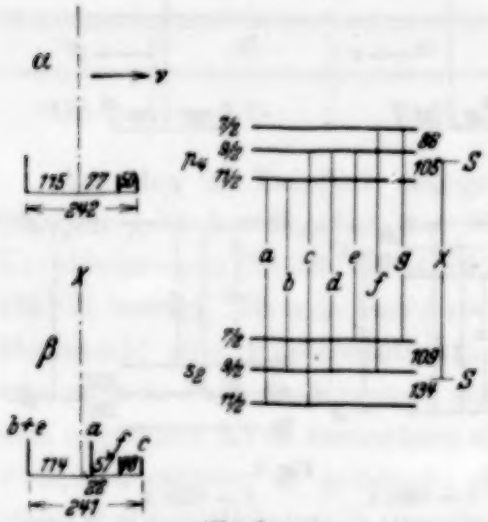


Fig. 2.
$\lambda = 8509$ Å.
Termschema, daraus konstruiertes Aufspaltungsbild (β) und wirklich gefundene Struktur (α) der Linie $\lambda = 8509$ Å.

Aus den drei auf dem s_2-Zustand endigenden Übergängen folgt eindeutig die Gesamtaufspaltung dieses Terms zu 0,243 cm^{-1}. Ein Termschema eines dieser drei Kombinationen ist für $I = {}^9/_2$ in Fig. 1 gezeichnet. Die Komponente der geraden Isotopen (X) fällt genau in den Schwerpunkt dieses Terms und verdeckt die (nicht eingezeichnete) Komponente b des Kr 83.

Entsprechendes gilt für den p_4-Zustand (siehe ebenfalls Fig. 1).

Bei 30 mm Etalonabstand erscheinen zu beiden Seiten der Hauptkomponente der Linie $\lambda = 7854$ Å ($1\,s_3 - 2\,p_3$), jedoch nicht völlig von ihr getrennt, je ein schwacher Begleiter. Aus der Lage dieser Komponenten bestimmt sich die Gesamtaufspaltung des p_3-Terms zu ungefähr 0,07 cm^{-1}.

An allen anderen Kombinationen dieses Typs konnten wir keine Hyperfeinstruktur finden. Das zeigt, daß die Aufspaltungen der betreffenden Kr 83-Terme sehr klein sind. Aus der Intensitätsverteilung dieser Linien kann abgeschätzt werden, daß keiner der betrachteten Terme eine Gesamtaufspaltung von mehr als 0,05 cm^{-1} besitzt, was gut mit den in 5. analysierten Strukturen übereinstimmt (s. S. 358).

4. Von den Kombinationen zwischen Termen mit $J = 1 \to J = 1$ konnte nur die Linie $\lambda = 8509$ Å ($1\,s_2 - 2\,p_4$) genügend aufgelöst werden. Aus den bekannten Gesamtaufspaltungen des s_2- und des p_4-Terms bekommt man unter der Voraussetzung eines mechanischen Momentes von

[1]) Wobei der Wert $I = {}^9/_2$ den beobachteten Intensitätsverhältnissen noch besser entsprechen würde als $I = {}^7/_2$.

$I = {}^9/_2$ für Kr 83 Termschema und Aufspaltungsbild der Fig. 2. Die Lage der Hauptkomponente (X), die dort angegeben ist, wurde unter der Voraussetzung berechnet, daß keine Isotopieverschiebung vorhanden ist. Die Komponenten a, g und d können nicht beobachtet werden, weil sie zu nahe bei X liegen. Die Übereinstimmung zwischen dem beobachteten Bild und dem konstruierten Bild ist vollkommen. Das entsprechende Aufspaltungsbild für $I = {}^7/_2$ ergibt ebenfalls gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Der Wert von $I = {}^5/_2$ dagegen kann ausgeschlossen werden,

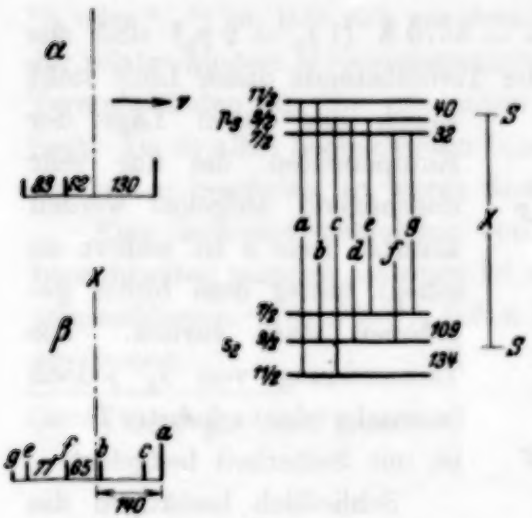


Fig. 3.

$\lambda = 8281$ Å.

Hyperfeinstruktur (α), Termschema und das sich daraus ergebende Aufspaltungsbild (β) der Linie $\lambda = 8281$ Å.

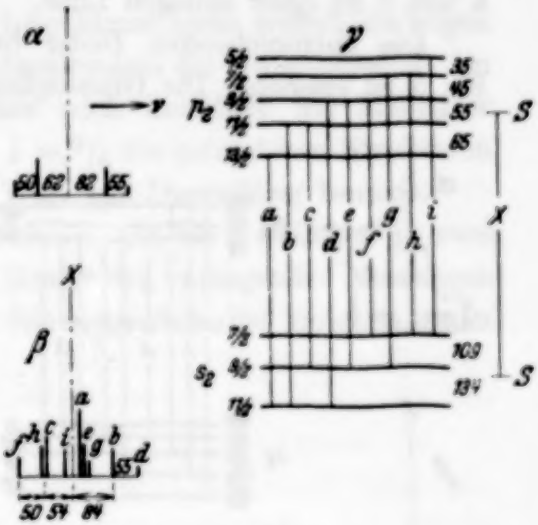


Fig. 4.

$\lambda = 8263$ Å.

Experimentell (α) und theoretisch (β) gefundenes Aufspaltungsbild und Termschema (γ) der Linie $\lambda = 8263$ Å.

da in diesem Falle die Gesamtaufspaltung der Linie 0,248 cm^{-1} und der Abstand $f \longleftrightarrow c$ 0,062 cm^{-1} betragen würde, was bestimmt außerhalb der Fehlergrenzen liegt [1]).

Die Linie $\lambda = 8281$ Å ($1\,s_2 - 2\,p_3$), die die größte beobachtete Hyperfeinstrukturaufspaltung im Kryptonspektrum besitzt, liegt leider so dicht zwischen zwei starken Nachbarlinien, daß der benutzte Vorzerleger (Steinheilscher Dreiprismenglasspektrograph) sie nur noch ungenügend von diesen Linien trennt. Die in Fig. 3 angegebenen Komponenten sind daher nicht so gut definiert wie etwa bei der Linie $\lambda = 8509$ Å. Immerhin zeigt das aus den beiden Termen s_2 und p_3 konstruierte Aufspaltungsbild genügende Übereinstimmung mit der wirklich beobachteten Struktur. Mit Sicherheit

[1]) Dies gilt in verstärktem Maße für $I = {}^3/_2$.

geht aber aus der Hyperfeinstruktur dieser Kombination hervor, daß der p_3-Term normale Termordnung besitzt.

5. Aus den bisher analysierten Termen lassen sich auch die Aufspaltungen von zwei Termen mit $J = 2$ festlegen. Die Linie $\lambda = 8263$ Å ($1\,s_2 - 2\,p_2$) besitzt das in Fig. 4 angegebene Aufspaltungsbild, aus dem sich unter Verwendung der bekannten Abstände des s_2-Terms das gezeichnete Termschema ergibt. Die unmittelbar bei X gelegenen Komponenten i, a, e und g können natürlich nicht beobachtet werden. Ebenso verschmelzen h und c zu einer einzigen Linie.

Die entsprechenden Bilder für $\lambda = 5570$ Å ($1\,s_5 - 2\,p_3$) sind aus Fig. 5 zu ersehen. Die Genauigkeit der Termabstände dieser Linie steht wegen der engen Lage der Komponenten, die nur sehr ungenügend aufgelöst werden konnten (nur a ist isoliert zu sehen), hinter dem bisher gegebenen stark zurück. Die Termordnung von s_5 jedoch (normaler oder verkehrter Term) ist mit Sicherheit festgelegt.

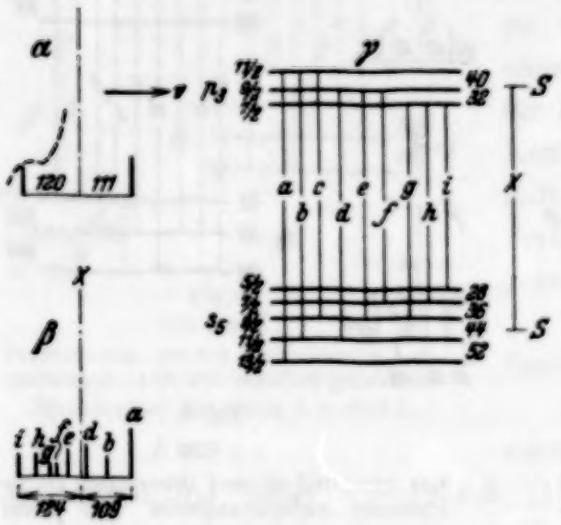


Fig. 5.
$\lambda = 5570$ Å.
Beobachtete Struktur (α), Termschema (γ) und das daraus sich ergebende Bild der Linie $\lambda = 5570$ Å.

Schließlich bestätigen die Linien $\lambda = 8929$ Å ($1\,s_5 - 2\,p_{10}$) und $\lambda = 5871$ Å ($1\,s_4 - 2\,p_2$), mit einer Aufspaltung von etwa 0,11 bzw. 0,15 cm^{-1}, wobei die erstere außer der Hauptlinie zwei deutlich getrennte Begleiter zeigt, die Richtigkeit der Termordnungen des s_5- und des p_2-Terms und geben eine Abschätzung für die Größe der Aufspaltung des p_{10}- und des s_4-Terms (siehe Tabelle 3). Daß der s_4-Term eine Gesamtaufspaltung von nicht mehr als 0,05 cm^{-1} besitzt, geht auch aus dem Aussehen von $\lambda = 7587$ Å ($1\,s_4 - 2\,p_5$) hervor.

6. Eine Übersicht über die Größe der gefundenen Termaufspaltungen wird in Tabelle 3 gegeben. Die dort verzeichneten a-Faktoren sind unter der Annahme eines mechanischen Momentes von $I = {}^9/_2$ berechnet. Da von den sieben analysierten Termen sechs verkehrte Termordnung haben, so muß man analog wie bei den Cadmiumisotopen 111 und 113 und wie beim Quecksilber 201 auf ein negatives Vorzeichen des magnetischen Momentes des Kr 83 schließen.

Tabelle 3.

Gesamtaufspaltungen $\delta\nu$ und Aufspaltungsfaktoren a der analysierten Kryptonterme in cm^{-1} gemessen.

Termbezeichnung	$1s_2$	$1s_4$	$1s_5$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_{10}$
J	1	1	2	2	1	1	1
$\delta\nu$	0,243	~ 0,05	0,160	0,20	~ 0,07	0,191	~ 0,05
a	− 0,024	− 0,005	− 0,008	− 0,01	+ 0,007	− 0,019	− 0,005

Eine Entscheidung, ob das mechanische Moment des Kr 83-Kernes $^7/_2$ oder $^9/_2$[1]) ist, läßt sich aus dem Kr I-Spektrum nicht treffen, da wegen der relativ kleinen Hyperfeinstrukturaufspaltungen der Unterschied in den Termabständen für die genannten Fälle noch innerhalb der Meßfehler liegt. Da in allen beobachteten Linien $I = {}^9/_2$ die gefundenen Strukturen am besten beschrieb, so wurde dieser Wert zur Darstellung benutzt.

Eine Isotopieverschiebung von mehr als 0,01 cm^{-1} zwischen je zwei benachbarten geraden Isotopen ist auf Grund der vorliegenden Messungen ausgeschlossen. Für $I = {}^9/_2$ fallen die Schwerpunkte aller Isotopen genau zusammen.

[1]) Oder gar noch größer.

Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodid-Dampf.

Von **Manohar S. Desai** in Allahabad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Juni 1933.)

Einleitung und Literatur. Die bekannte Theorie von J. Franck über die Wirkung von Licht auf die Dämpfe zweiatomiger Moleküle und ihre Photodissoziation beruhte ausschließlich auf den Ergebnissen der Absorptionsuntersuchungen an Alkalihalogeniden. Die Absorptionsspektren der gasförmigen Alkalihalogenide, die sich für die Entwicklung des Gebietes der Photodissoziation als so wichtig erwiesen haben, sind von verschiedenen Forschern untersucht worden. In diesem Zusammenhang seien hier die Folgenden genannt: Angerer und Müller[1]), Müller[2]), Kondratjew[3]), Franck, Kuhn und Rollefson[4]), Franck und Kuhn[5]), Sommermeyer[6]), Desai[7]). Die Theorie der kontinuierlichen Absorption und der photochemischen Dissoziation des absorbierenden Dampfes dagegen wurde von Franck[8]) und Condon[9]) gegeben.

Ich bemerkte aber, daß, obgleich auf den Gegenstand so viel Arbeit verwendet worden war, die Zahl der Absorptions- und Durchlässigkeitsgebiete des Absorptionsspektrums von Rubidiumjodiddampf von keinem vollständig untersucht und geklärt worden ist; wahrscheinlich wegen der offenbaren Kompliziertheit der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit habe ich dieselbe Untersuchung unter verschiedenen Temperatur- und Druckbedingungen ausgeführt, bis alle möglichen Absorptionsgebiete zusammengestellt werden konnten. Das Spektrum wurde photographiert und auf Grund der Franckschen Theorie erklärt.

Versuchsanordnung. Reines wasserfreies Rubidiumjodid wurde in dem Vakuum-Graphitofen unseres Laboratoriums (Fig. 1) verdampft.

---

[1]) E. v. Angerer u. A. Müller, Phys. ZS. **26**, 643, 1925.
[2]) A. Müller, Ann. d. Phys. **82**, 39, 1927.
[3]) V. Kondratjew, ZS. f. Phys. **39**, 191, 1926.
[4]) J. Franck, H. Kuhn u. C. Rollefson, ZS. f. Phys. **43**, 155, 1927.
[5]) J. Franck u. H. Kuhn, ZS. f. Phys. **43**, 164, 1927.
[6]) K. Sommermeyer, ZS. f. Phys. **56**, 548, 1929.
[7]) M. S. Desai, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 76, 1932; Bull. Acad. Sci. Allahabad **2**, 31, 1932.
[8]) J. Franck, Trans. Faraday Soc. **21**, 3, 1925.
[9]) E. Condon, Phys. Rev. **28**, 1182, 1926.

Dieser Ofen wurde ausführlich in einer meiner früheren Arbeiten beschrieben[1]).

Das Licht einer Wasserstoffentladungsröhre, die mit einem Hochspannungstransformator (2 kW) betrieben wurde, durchstrahlte den Dampf, und das Absorptionsspektrum wurde bei verschiedenen Temperaturen mit einem Quarzspektrographen E 3 aufgenommen. Das Vergleichsspektrum lieferte ein Kupferbogen. Die Lage der Absorptionsstellen wurde mit dem Auge relativ zu den Bogenlinien des Kupfers abgelesen.

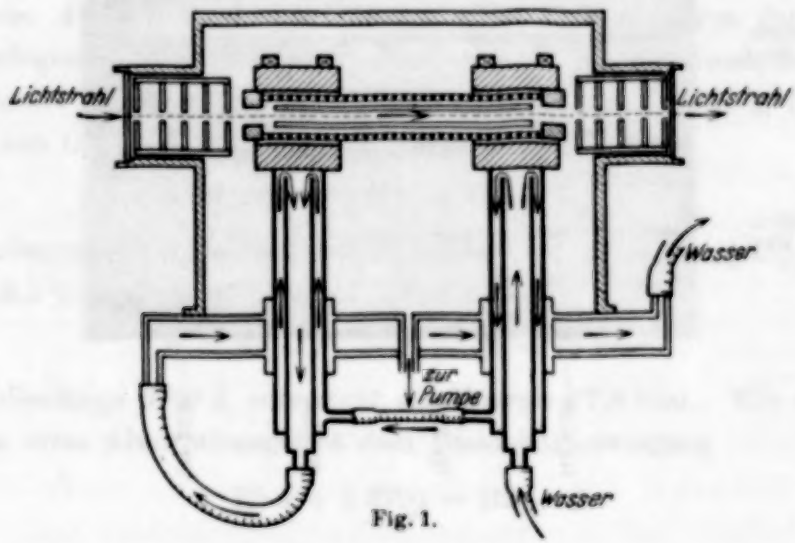


Fig. 1.

Ergebnisse. Fig. 2 zeigt die bei dem Versuch aufgenommenen Spektrogramme.

Auf einem kontinuierlichen Untergrund ergaben sich vier deutliche Absorptionsgebiete. Die langwelligen Grenzen der Absorption sind für diese vier Fälle in Tabelle 1 zusammengestellt. Die beiden ersten Absorptionsgebiete sind völlig klar und intensiv. Das dritte ist schwach, aber auf der Platte ganz deutlich zu sehen; die Wellenlänge für das vierte Gebiet ist etwas unsicher, weil es dem äußersten Ende des Spektralgebietes so nahe liegt; es ist aber auf dem Negativ deutlich zu sehen.

Tabelle 1.

Absorptionsgebiet	Langwelliger Einsatz der Absorption in Å	Bemerkungen
1	3700	klar
2	2900	klar
3	2548	schwach aber deutlich
4	2150	klar, aber die Lage etwas unsicher, weil Ende des kontinuierlichen Spektrums

[1]) M. S. Desai, Proc. Roy. Soc. London (A) l. c.

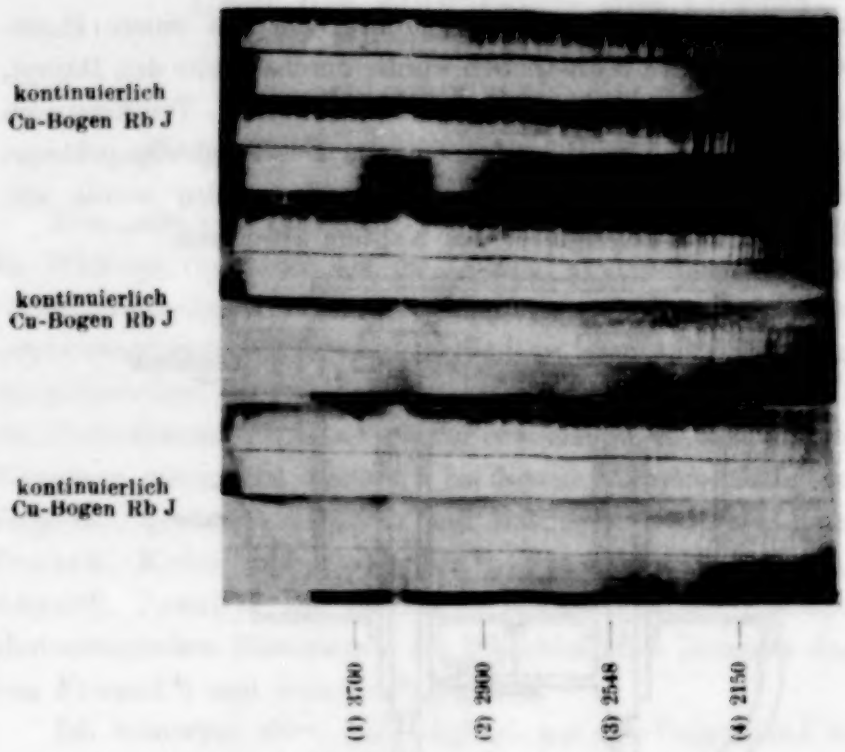


Fig. 2.

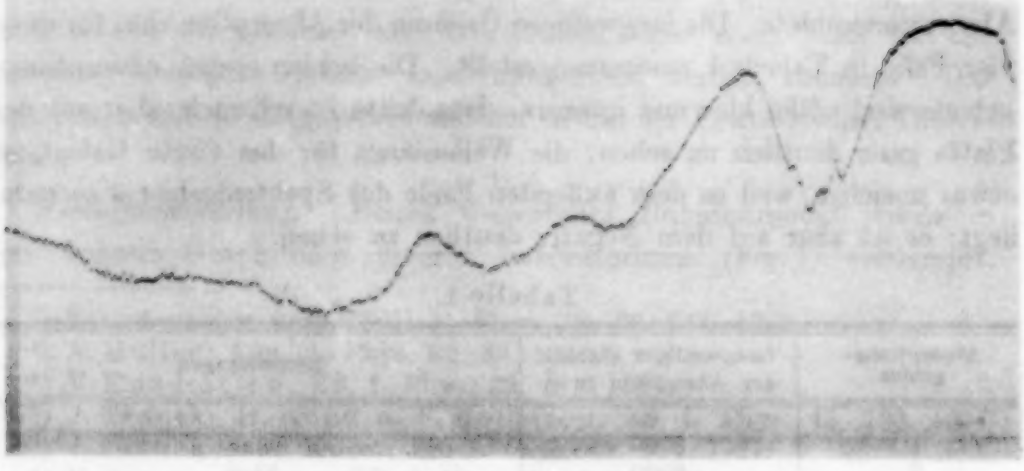


Fig. 3. Mikrophotometerkurve des Absorptionsspektrums von RbJ.

Diskussion der Ergebnisse. Nach der Franckschen Theorie entspricht kontinuierliche Absorption der Dissoziation des Dampfes in die normalen oder angeregten atomaren Bestandteile. Der langwellige Einsatz der Absorption entspricht der zur Aufspaltung notwendigen Energie und der Energieüberschuß der höheren Energiequanten geht in kinetische Energie der sich trennenden Bestandteile über. Die in den beschriebenen Versuchen gefundenen Absorptionsgebiete lassen sich auf Grund dieser Theorie folgendermaßen erklären.

Erstes Absorptionsgebiet bei 3700 Å. Bei Molekülen von der Art der Alkalihalogenide kann die Aufspaltungsenergie R_v der Gesamtenergie R gleichgesetzt werden, die man nach der Franckschen Gleichung folgendermaßen aus thermochemischen Daten gewinnt:

$$R = Q + \tfrac{1}{2} D_{X_2} + L_M - L_{MX}.$$

Im vorliegenden Falle des RbJ haben wir $Q = 87$, $\frac{1}{2} D_{X_2} = 17{,}2$, $L_M = 16{,}2$[1]), $L_{MX} = 42$[1]) kcal. Daher wird

$$R = 87 + 17 + 16 - 42 = 78 \text{ kcal}.$$

Der Wellenlänge 3700 Å entspricht die Energie 77,3 kcal. Wir schreiben also das erste Absorptionsgebiet dem Dissoziationsvorgang

$$\text{RbJ} + \lambda\, 3700 = \text{Rb} + \text{J} \qquad (1)$$

zu.

Zweites Absorptionsgebiet bei 2900 Å. Die Wellenlänge 2900 Å entspricht dem Energiewert $R_v = 98{,}6$ kcal. Der Energieunterschied zwischen erstem und zweitem Absorptionsgebiet von 21,3 kcal bzw. 0,92 Volt entspricht dem Anregungspotential des Jods vom $p^5\,{}^2P_{3/2}$- in den $p^5\,{}^2P_{1/2}$-Zustand. Daher entspricht dieses Absorptionsgebiet dem Dissoziationsvorgang

$$\text{RbJ} + \lambda\, 2900 = \text{Rb} + \text{J}_{\text{anger.}} \qquad (2)$$

Drittes Absorptionsgebiet bei 2548 Å. Die dritte Absorption liegt bei 2548 Å, entsprechend 112,2 kcal. Der Energieunterschied gegenüber dem ersten Gebiet beträgt ungefähr 35 kcal oder 1,52 Volt. Bekanntlich liegt im Linienspektrum des Rb die Resonanzlinie bei 7800 Å ($\nu = 12816$); das bedeutet, daß das Anregungspotential des Rb 1,58 Volt beträgt. Dieser Wert stimmt mit der oben gegebenen Energiedifferenz einigermaßen überein. Man kann also dem dritten Absorptionsgebiet den Dissoziationsvorgang

$$\text{RbJ} + \lambda\, 2548 = \text{Rb}_{\text{anger.}} + \text{J} \qquad (3)$$

[1]) Die latenten Wärmen sind aus den Dampfdruckdaten der Landolt-Börnsteinschen Tabellen, 5. Aufl., Berlin 1923 berechnet.

zuordnen. Die Absorption ist schwach und zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit dieser Dissoziation gering ist.

Viertes Absorptionsgebiet bei 2150 Å. Die Wellenlänge 2150 Å entspricht dem Wert $R_v = 133{,}0$ kcal. Der Überschuß dieser Energie über die des ersten Absorptionsgebietes beträgt 56 kcal oder etwa 2,44 Volt. Das ist ungefähr gleich der Summe der beiden Anregungsenergien

$$E_{Rb} + E_J = 1{,}58 + 0{,}93 = 2{,}51 \text{ Volt.}$$

Das letzte Absorptionsgebiet entspricht also der Dissoziation des RbJ in zwei angeregte Atome:

$$RbJ + \lambda\, 2150 = Rb_{anger.} + J_{anger.} \qquad (4)$$

Die vollständigen Ergebnisse lassen sich, wie Tabelle 2 zeigt, zusammenfassen.

Tabelle 2.

Nr.	Absorptionsgebiet		Energie		ΔE beobachtet	Reaktionsprodukte	Anregungsenergie berechnet
	in Å	in cm^{-1}	kcal	Volt			
1	3700	27 019	77,3	3,33	0,00	Rb + J	0,00
2	2900	34 473	98,6	4,25	0,92	Rb + J*	0,94
3	2548	39 235	112,2	4,84	1,52	Rb* + J	1,58
4	2100	46 497	133.0	5,73	2,45	Rb* + J*	2,51

Die Richtigkeit der Ergebnisse geht deutlich aus einem Vergleich der beobachteten und zu erwartenden ΔE-Werte hervor.

Zur Prüfung dieser Erklärung sei ein weiterer Versuch vorgeschlagen. Ist unsere Erklärung richtig, so sollte RbJ-Dampf, der mit Licht von 2100 Å oder kürzeren Wellenlängen bestrahlt wird, die Resonanzlinien des Rb (7800 und 7948 Å) aussenden können. Das läßt sich experimentell prüfen. Bestrahlen wir RbJ-Dampf mit Zinkfunken oder Vakuumkohlebogen, die beide in dem Gebiet stark strahlen, und photographieren das Fluoreszenzspektrum des Dampfes, so müssen wir die beiden Resonanzlinien des Metalls finden. Der Versuch bereitet viele praktische Schwierigkeiten: Wir müssen die Substanz während des ganzen Versuchs dampfförmig erhalten; das bedeutet, daß der Dampfraum konstant tagelang über 1000° C gehalten werden muß. Das ist mit den Einrichtungen unseres Laboratoriums heute kaum möglich, so daß ich es leider bei dieser Anregung bewenden lassen muß.

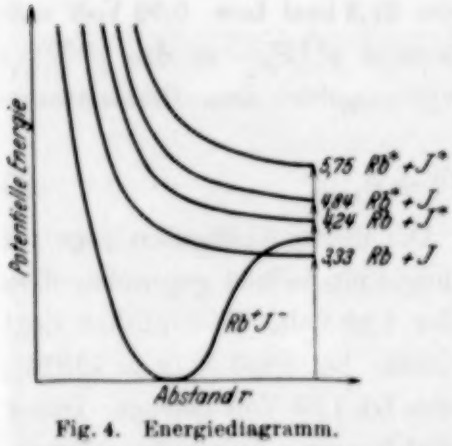


Fig. 4. Energiediagramm.

Zusammenfassung. In der vorliegenden Arbeit wird die Lichtabsorption durch dampfförmiges Rubidiumjodid sorgfältig spektroskopisch untersucht. Die Aufnahme zeigt vier verschiedene Absorptionsgebiete. Auf der Seite langer Wellenlängen setzt die Absorption bei 3700, 2900, 2548 und 2150 Å ein. Das entspricht den Energien 77,3, 98,6, 112,2 und 133,0 kcal oder 3,33, 4,25, 4,84 und 5,73 Volt.

Das erste Absorptionsgebiet entspricht der normalen Dissoziation des RbJ in Rb und J; die beobachtete Energie ist genau gleich

$$R = Q + \tfrac{1}{2} D_{I_2} + L_{Rb} - L_{RbJ} = 78 \text{ kcal}.$$

Nach der Franckschen Theorie sind die Energieunterschiede zwischen dem ersten Absorptionsgebiet und den übrigen gleich dem Anregungspotential des Jods (0,93 Volt), dem Anregungspotential des Rubidiums (1,58 Volt) und der Summe der Anregungspotentiale des J und Rb (2,51 Volt).

Man kann also annehmen, daß der Dampf unter der Einwirkung des Lichtes auf vier Weisen dissoziiert:

$$\begin{aligned} RbJ &= Rb + J, \\ RbJ &= Rb + J^*, \\ RbJ &= Rb^* + J, \\ RbJ &= Rb^* + J^*, \end{aligned}$$

wie die Lagen der Absorptionsgebiete zeigen.

Herrn Prof. M. N. Saha gebührt mein aufrichtiger Dank für seine freundliche Leitung und sein lebhaftes Interesse im ganzen Verlaufe der Arbeit.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie.

V. Ein Interferometer für Dispersionsmessungen im Schumanngebiet.

Von **G. Wolfsohn,** zur Zeit in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Juli 1933.)

Beschreibung eines Jamin-Machschen Interferometers mit Flußspatoptik, bei dem der optische Strahlengang ganz im Vakuum geführt ist und das in Verbindung mit einem Vakuumflußspatspektrographen für Dispersionsmessungen im Schumanngebiet geeignet ist. Vorläufige Messungen der anomalen Dispersion an der Hg-Linie 1850 Å mit dem Ergebnis $f = 1{,}3 \pm 0{,}15$ für den f-Wert dieser Linie.

Kürzlich haben R. Ladenburg und ich in dieser Zeitschrift[1]) eine abgeänderte Konstruktion des Jaminschen Interferometers beschrieben, bei dem jede der beiden mehrere Zentimeter dicken aus Glas oder Quarz bestehenden Interferometerplatten durch eine 5 mm dicke halbdurchlässig platinierte Flußspatplatte und einen mit einer Hochheimschen Silicium-Silberlegierung belegten Planspiegel ersetzt wird, die durch ein planparalleles Distanzstück aus Invarstahl in festem Abstand miteinander verbunden sind (vgl. J in Fig. 1). Mit dieser Anordnung konnten in Verbindung mit einem Quarzspektrographen Dispersionsmessungen bis an die Grenze des Schumanngebietes ausgeführt werden[2]). Ein solches Interferometer erhält jedoch, wie daselbst betont ist, seine volle Leistungsfähigkeit für Messungen im Ultraviolett erst dann, wenn man den gesamten optischen Strahlengang ins Vakuum verlegt und an Stelle des Quarzspektrographen einen Vakuumflußspatspektrographen verwendet. Mit einer solchen Anordnung, die im folgenden beschrieben wird, konnten in der Tat mit einer lichtstarken Wasserstoffentladung als Lichtquelle Interferenzstreifen bis 1500 Å photographiert werden. Damit wird ein für Dispersionsmessungen wichtiges Spektralgebiet der Messung zugänglich gemacht.

---

[1]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **79**, 42, 1932.

[2]) An Sauerstoff: R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, l. c.; an Hg-Dampf: G. Wolfsohn, ebenda **83**, 234, 1933.

Die Anordnung ist in Fig. 1 in ihren wesentlichen Teilen wiedergegeben. Jeder der beiden Teile J des Interferometers ist getrennt in einem Vakuumgefäß untergebracht. Die Vakuumgefäße a bestehen aus Messingrohr von 3 mm Wandstärke, 22 cm lichter Weite und 24 cm Länge. Über die Enden der Rohre sind Messingringe b von 2 cm Dicke und 2 cm Breite gezogen und mit den Rohren vakuumdicht verlötet. Die Stirnflächen dieser Ringe sind mit einer Vertiefung von rechteckigem Querschnitt versehen, in die die Dichtungsringe c eingelagert sind. Als Verschlußdeckel dienen kreisförmige Messingplatten d von 1 cm Dicke, die durch je drei eiserne Schraubenklammern gegen die Gummiringe gepreßt werden. Die

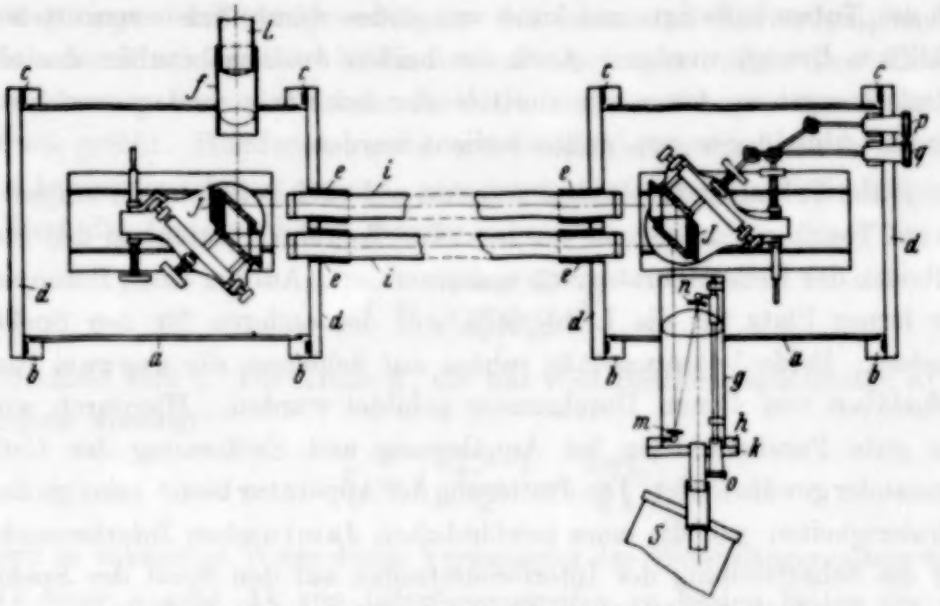


Fig. 1. Horizontaler Querschnitt durch die Interferenzapparatur.

beiden Interferometer sind auf Metallplatten aufgeschraubt, die in Schwalbenschwanzführungen in Richtung der Rohrachsen verschoben werden können. In die beiden einander zugekehrten Verschlußplatten sind je zwei kurze Rohrstutzen e von 30 mm Durchmesser im Abstand der beiden interferierenden Strahlen eingelötet. In diese Stutzen sind die beiden Interferenzrohre i mit Picein eingekittet. Jedes der beiden Vakuumgefäße besitzt außerdem seitliche Ansatzstutzen, das eine einen engeren f zum Einkitten der Lichtquelle L, das andere einen solchen von 6 cm lichter Weite und 16 cm Länge g zur Aufnahme der optischen Anordnung, mit deren Hilfe die Interferenzstreifen auf den Spalt des Spektrographen abgebildet werden. Wie die Vakuumgefäße wird auch dieser Stutzen durch den Ring h und die Verschlußplatte k mit Hilfe eines dazwischenliegenden Gummiringes vakuumdicht verschlossen. In die Platte k ist ein kurzer Rohrstutzen ein-

gelötet, in den das Spaltrohr des Vakuumspektrographen S eingekittet wird. Der Vakuumspektrograph mit einem Flußspatprisma von 60^0 und einer Brennweite von 10 cm im Sichtbaren, das von Cario und Schmitt-Ott angegebene Modell[1]), stammte aus der Werkstatt des zweiten Physikalischen Instituts der Universität Göttingen. Die Anordnung zur Abbildung der Interferenzstreifen auf den Spalt des Spektrographen besteht aus dem Planspiegel m und dem Hohlspiegel n. Hierdurch ist vollständige Achromasie der Abbildung gewährleistet, so daß große Spektralbezirke gleichzeitig scharf abgebildet werden können und die Justierung im Sichtbaren vorgenommen werden kann. Der Hohlspiegel ist in einer Schlittenführung seitlich am Tubus befestigt und kann von außen durch Trieb vermittels des Schliffs o bewegt werden. Auch die beiden Justierschrauben des einen Interferenzsystems können vermittels der Schliffe p und q und zweier Kardanverbindungen von außen bedient werden.

Beide Vakuumgefäße waren getrennt auf zwei Betonplatten aufgestellt, die auf Tonröhren aufgegipst wurden. Die Tonröhren waren auf den Steinfußboden des Kellerlaboratoriums aufzementiert. Auf der einen Betonplatte war ferner Platz für die Lichtquelle, auf der anderen für den Spektrographen. Beide Vakuumgefäße ruhten auf Schienen, die aus zwei Rundeisenstäben von 45 mm Durchmesser gebildet wurden. Hierdurch wurde eine gute Parallelführung bei Annäherung und Entfernung der Gefäße voneiander gewährleistet. Die Justierung der Apparatur bietet keine größeren Schwierigkeiten wie die eines gewöhnlichen Jaminschen Interferometers. Für die Scharfstellung der Interferenzstreifen auf den Spalt des Spektrographen wurde in den für diesen bestimmten Tubus ein mit Fadenkreuz versehenes Messingrohr so eingesetzt, daß sich das Fadenkreuz genau an der Stelle des Spaltes befand, und darauf wurden die sichtbaren Interferenzstreifen in der Ebene des Fadenkreuzes scharf eingestellt. Nach Anmontierung des Spektrographen war damit auch für das Schumanngebiet bis auf geringe photographisch zu ermittelnde Korrekturen die Justierung der Apparatur bewerkstelligt.

Da Dispersion und Auflösungsvermögen des für die Versuche zur Verfügung stehenden Flußspatspektrographen für genaue Messungen nicht hinreichten, konnten mit der Apparatur vorläufig nur orientierende Versuche gemacht werden. Mit einem bei 2000 Volt mit 3 Amp. betriebenen Wasserstoffrohr konnten Interferenzstreifen bis 1500 Å photographiert werden. Ferner wurden Versuche zur Messung der anomalen Dispersion

[1]) G. Cario u. H. D. Schmitt-Ott, ZS. f. Phys. **69**, 719, 1931.

an der Linie 1850 des Hg-Dampfes nach der Hakenmethode von Roschdestwensky durchgeführt. Wegen des großen f-Wertes dieser Linie konnten diese Versuche bereits bei Zimmertemperatur vorgenommen werden, was den großen Vorteil hat, daß in gesättigtem Dampf gearbeitet werden kann. Die Interferenzrohre waren 97,7 cm lang und von planparallelen Flußspatfenstern verschlossen. Das eine Rohr wurde mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen, daß einen Tropfen Quecksilber enthielt und in ein mit Wasser gefülltes Dewargefäß eintauchte. Die Temperatur des Wasserbades wurde stets etwas unter Zimmertemperatur gehalten. Zur Kompensation konnten Flußspatplatten nicht verwandt werden, da wegen des geringen Auflösungsvermögens des benutzten Spektrographen ihre Dicke nur Bruchteile eines Millimeters hätte betragen dürfen. Deshalb wurde zur Kompensation das zweite Interferenzrohr mit Argon von 3 bis 8 cm Druck gefüllt. Hierdurch wurden auf beiden Seiten der Linie $\lambda_0 = 1850$ Å die bekannten Haken erzeugt, aus deren Abstand A in Wellenlängen der f-Wert der Linie nach der Formel

$$f = \frac{\pi m c^2}{e^2 \lambda_0^3 N} \frac{K}{d} A^2 \tag{1}$$

berechnet wird[1]). Die Größe K, die nur vom Brechungsquotienten n_{Ar} des Argons abhängt:

$$K = \left(\frac{n_{Ar} - 1}{\lambda} - \frac{\mathrm{d}\, n_{Ar}}{\mathrm{d}\, \lambda}\right) d \tag{2}$$

wird in bekannter Weise durch Vermessung des Wellenlängenunterschiedes $\Delta\lambda$ einer Anzahl Δk von Interferenzstreifen zu beiden Seiten der Linie bestimmt:

$$K = -\lambda \frac{\Delta k}{\Delta \lambda},$$

wobei λ gleich der Wellenlänge in der Mitte des Bereiches $\Delta\lambda$ gesetzt und K als Mittelwert der beiden Messungen gewonnen wird. Die Größe N, die Anzahl der Hg-Atome pro Kubikzentimeter, wurde unter Zugrundelegung der Dampfdruckformel von Smith und Menzies[2]) berechnet. Die Ergebnisse von vier Platten sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Es bedeutet p_{Ar} den Druck des kompensierenden Argons, p_{Hg} denjenigen des Hg-Dampfes.

Der Mittelwert $f_{1850} = 1{,}3 \pm 0{,}1_5$ ist innerhalb der Fehlergrenze in Übereinstimmung mit dem kürzlich aus dem Verlauf der normalen Dispersion

[1]) Vgl. z. B. R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 618, 1930.
[2]) Vgl. Landolt-Börnstein, Tabellen.

des Hg-Dampfes ermittelten, aber wesentlich genauer gemessenen Wert $f = 1{,}18 \pm 0{,}02$[1]). Eine genauere Bestimmung nach der Hakenmethode, welche die früheren Messungen in wünschenswerter Weise ergänzt hätte, konnte, wie schon erwähnt, mangels eines leistungsfähigen Flußspatspektrographen nicht durchgeführt werden.

Tabelle 1.

p_{Ar} (cm)	p_{Hg} (mm)	f
3,25	$1{,}40 \cdot 10^{-3}$	1,61
5,83	1,39	1,23
8,60	1,35	1,07
3,27	1,36	1,35
	Mittelwert	$1{,}31 \pm 0{,}15$

Mit Hilfe der Bestimmung der Größe K zu beiden Seiten der Linie 1850 lassen sich Rückschlüsse auf den Dispersionsverlauf des Kompensationsgases Argon in dieser Spektralgegend ziehen, die insofern von Interesse sind, als alle Schlüsse, die man aus dem Verlauf der Dispersionskurve der Edelgase auf die Lage der Eigenfrequenzen und die zugehörigen f-Werte ziehen kann[2]), um so größere Sicherheit besitzen, je weiter die Messungen nach kurzen Wellen ausgedehnt werden. Es wurde folgendermaßen verfahren. Für den Brechungsquotienten des Argons wurde eine zweigliedrige Dispersionsformel

$$n_{Ar} - 1 = C\left(\frac{f_1}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{f_2}{\nu_2^2 - \nu^2}\right) \tag{3}$$

($C = 1{,}21 \cdot 10^6$, $\nu = 1/\lambda$) mit vorgegebenen Eigenwellenlängen bei $\lambda_1 = 1050$ Å (Gebiet der Resonanzlinien) und $\lambda_2 = 750$ Å (Gebiet der Seriengrenze) angesetzt. Durch Einsetzen von (3) in (2) erhält man

$$\frac{K}{Cd} = \sum_{1,2} \frac{f_i\, \nu\, (\nu^2 + \nu_i^2)}{(\nu^2 - \nu_i^2)^2}.$$

Jede Aufnahme liefert durch Messung von K auf der langwelligen bzw. kurzwelligen Seite der Linie zwei solche Gleichungen, aus denen f_1 und f_2 berechnet werden können. Tabelle 2 enthält diese Zahlen in den ersten beiden Spalten. Da der Meßbereich von den benutzten Eigenwellenlängen noch ziemlich weit entfernt ist, kann man die zweigliedrige Dispersionsformel mit vorgegebenen Eigenwellenlängen auch durch eine eingliedrige Formel mit

[1]) G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **83**, 234, 1933.
[2]) Vgl. K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, Ann. d. Phys. **76**, 71, 567, 1925.

zu berechnender Eigenwellenlänge λ_0 ersetzen und diese sowie den zugehörigen f-Wert f_0 aus den Größen f_1, f_2, ν_1, ν_2 nach den früher abgeleiteten Formeln

$$f_0 = \frac{\left(\sum \frac{f_i}{\nu_i^2}\right)^2}{\sum \frac{f_i}{\nu_i^4}}, \qquad \nu_0^2 = \frac{\sum \frac{f_i}{\nu_i^2}}{\sum \frac{f_i}{\nu_i^4}}$$

berechnen[1]). Die Zahlen f_0 und $\lambda_0 = 1/\nu_0$ befinden sich ebenfalls in Tabelle 2. Schließlich ist noch der Wert des Brechungsquotienten für Argon an der Stelle 1850, wie er sich mit Hilfe dieser Konstanten ergibt, in die Tabelle eingetragen. Naturgemäß kann man von der angewandten Methode keine große Genauigkeit erwarten; diese ist in der Tat um mehr als eine Zehnerpotenz geringer als bei Anwendung einer der für Gase gewöhnlich benutzten Methoden. Dem Ergebnis wird daher zahlenmäßig kein besonderer Wert beigelegt, die Genauigkeit reicht jedoch hin, um die Gültigkeit der früher aus Messungen in Gebieten längerer Wellen gezogenen Folgerungen zu bestätigen.

Tabelle 2.

f_1	f_2	f_0	λ_0	$(n-1)_{1850}$
3,27	0,212	3,33	789,5	$308 \cdot 10^{-6}$
3,63	0,136	3,66	774,2	323
3,27	0,216	3,33	790,2	310
3,29	0,242	3,36	794,1	315
			Mittelwert	$314 \cdot 10^{-6}$

Diese Messungen[2]) haben sich nämlich stets durch eine eingliedrige Dispersionsformel darstellen lassen, bei der die Eigenfrequenz überraschenderweise nicht im Gebiet der Resonanzlinie, sondern jenseits der Seriengrenze liegt. So sind z. B. die Messungen von Quarder[3]), die als einzige auch den ultravioletten Spektralbereich bis 2440 Å umfassen, von Herzfeld und Wolf[4]) durch die Formel

$$n_0 - 1 = \frac{49\,981 \cdot 10^{27}}{17\,953 \cdot 10^{27} - \nu^2}, \qquad \nu = \frac{c}{\lambda}$$

mit $f_0 = 4{,}57$, $\lambda_0 = 708$ Å dargestellt worden. Mit Hilfe dieser Formel ergibt sich bei 1850 $n - 1 = 326 \cdot 10^{-6}$. Das in Tabelle 2 wiedergegebene

[1]) R. Ladenburg u. G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **79**, 61, 1932.
[2]) Literatur bei G. Jaffé, Handb. d. Experimentalphysik **18**, 89, 1928.
[3]) B. Quarder, Ann. d. Phys. **74**, 255, 1924.
[4]) K. F. Herzfeld u. K. L. Wolf, l. c.

Ergebnis macht es sehr wahrscheinlich, daß diese Formel nach kurzen Wellen gut extrapolierbar ist. Damit erfährt die Tatsache eine neue Stütze, daß der f-Wert der Resonanzlinie des Argons wie bei allen Edelgasen sowohl absolut als auch relativ zu dem Integral-f-Wert, der dem an die Seriengrenze anschließenden Kontinuum zukommt, sehr klein ist, oder anders ausgedrückt, daß die Anregungswahrscheinlichkeit des Argonatoms sehr klein gegenüber der Ionisierungswahrscheinlichkeit ist.

Die in dieser Arbeit beschriebene Apparatur ist auf Veranlassung von R. Ladenburg in Fortsetzung der mehrjährigen gemeinsam mit ihm durchgeführten Untersuchungen zur Dispersion der Gase im Ultraviolett entstanden. Es ist mir daher ein Bedürfnis, Herrn Prof. Ladenburg an dieser Stelle für viele Anregungen und sein dauerndes Interesse an der Fortführung dieser Versuche herzlichst zu danken, ferner Herrn Geh.-Rat Haber für die Erlaubnis, die vorliegende Untersuchung im Kaiser Wilhelm-Institut für phys. Chemie auszuführen.

Erweiterung der Grenzen für die Anwendung des Vakuum-Duanten-Elektrometers.

Von **K. Diebner** in Halle.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Juli 1933.)

Durch Verringerung des Trägheitsmomentes und Vergrößerung der mechanischen Richtkraft des Elektrometerflügels läßt sich eine wesentliche Verkürzung der Einstelldauer bei Messungen mit dem Duantenelektrometer erreichen, so daß sich bei Verringerung des molekularen Einflusses 150 und mehr Korpuskularstrahleffekte pro Stunde auflösen lassen. Beobachtungen an verschiedenen Systemformen führten zu dem Ergebnis, daß unter Beibehaltung der Empfindlichkeit des Instrumentes die bisher erreichte Einstellgeschwindigkeit um den Faktor 10 erhöht werden kann, was für die rasche Zählung einzelner Korpuskularstrahlen unter gleichzeitigem Nachweis der Ionenmenge von Wichtigkeit ist, besonders bei der Messung der Zertrümmerungseffekte durch schnelle Protonen und durch α-Strahlen des Radiums und seiner Zerfallsprodukte, wo durch die scharfe Einstellung eine deutliche Unterscheidung der *H*- und α-Teilchen von den langsameren Ionisationsschwankungen der Störstrahlung ermöglicht wird.

Aus der Reihe der neueren Arbeiten mit dem Duantenelektrometer[1]) sind in der Frage der Leistungssteigerung beim Nachweis kleinster Ladungen die beiden Arbeiten von Engel[2]) und von Eggers[3]) maßgebend. Die Grenzleistung jedes Meßinstrumentes hängt von der Exaktheit der Ruheeinstellung ab, findet daher eine natürliche Grenze, wenn die Molekularbewegung merklichen Einfluß erlangt. Engel hat die für diese natürliche Grenze des Duantenelektrometers gültige Formel aufgestellt, und Eggers hat den experimentellen Beweis für die Richtigkeit geliefert; er konnte aus seinen Beobachtungen sogar einen auf wenige Prozente genauen Wert der Boltzmannschen Konstanten ableiten. Nun hat Gans darauf hingewiesen, daß durch Beobachtung der mittleren Einstellung im Laufe einer längeren Beobachtungszeit die durch Molekularbewegung bedingte Unbestimmtheit erheblich reduziert werden kann, es ist aber dann der Schnelligkeit der Messung eine Grenze gesetzt.

Mit dem gleichen Endeffekt der Verlangsamung der Messungen wirkt sich auch die Reduktion der Richtkraft zur Erreichung höherer Empfindlich-

---

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **25**, 6, 1924; H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928; G. Hoffmann u. H. Pose, ebenda **56**, 405, 1929; H. Pose, ebenda **60**, 156, 1930, **61**, 1, 1930; K. Diebner, ebenda **77**, 581, 1932.

[2]) K. Engel, Ann. d. Phys. **4**, 575, 1930.

[3]) W. Eggers, ebenda **7**, 833, 1930; Schriften der Königsberger Gelehrten Gesellschaft, Heft 5, 577, 1930.

keit aus; das System erreicht immer zögernder seine Einstellung. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß in beiden Richtungen, Verringerung des molekularen Einflusses und Verkleinerung der Einstellzeit, über das bisher Erreichte ein erheblicher Fortschritt möglich ist, wie ihn die später zu besprechende Reproduktion von Registrierkurven auf S. 380 und 381 deutlich macht. Der durch die früheren Arbeiten gewiesene Weg ist die Verringerung des Trägheitsmomentes des Systems durch weitere Verkleinerung der Dimensionen und gleichzeitige Steigerung der Intensität des elektrischen Feldes, in dem die Nadel schwingt.

1. Theoretisches. Man kann mit Engel (l. c.) die natürliche Grenze der Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers bei Zugrundelegung einer durch elektrische Labilisierung im Verhältnis $1:n$ reduzierten Richtkraft dadurch bestimmen, daß die Zahl der elektrischen Elementarquanten angegeben wird, die denselben Ausschlag hervorruft, wie er durch die Brownsche Molekularbewegung im Mittel bedingt ist. Es ergibt sich, wie in der Arbeit eingehend gezeigt ist, die Formel:

$$\Delta e_3 = c_{33}\frac{R}{aV}\sqrt{\overline{\varphi^2}} = c_{33}\frac{2\cdot 10^{-7}\cdot 300}{aV}\sqrt{R}. \qquad (1)$$

Hierin bedeutet:

Δe_3 die der Nadel zugeführte Ladung,
c_{33} die Kapazität der Nadel,
R die reduzierte Richtkraft,
$\sqrt{\overline{\varphi^2}}$ der quadratische Mittelwert der Schwankung des Ausschlagswinkels infolge Molekularbewegung,
a die Elektrometerkonstante, die die Kapazität des Flügels gegen die Duanten mißt,
V die elektrische Spannung an den Duanten.

Hierbei ist als Einheit für Δe_3 das Produkt Volt cm genommen und die Richtkraft auch in Volt cm² gemessen (vgl. dazu die Arbeit). An Stelle der Richtkraft soll nun die Einstelldauer eingeführt werden. Die Dauer der halben freien ungedämpften Schwingung τ ist gleich $\pi\sqrt{\frac{K}{R}}$ (K Trägheitsmoment, R in mechanischem Maß). Wird die Dämpfung so reguliert, daß die Einstellung aperiodisch ist, so ist die Einstelldauer $\vartheta = 2{,}1\,\tau$, d. h. nach Ablauf dieser Zeit weicht die Einstellung nur noch 1% vom Endwert[1]) ab.

[1]) Vgl. F. Kohlrausch, Praktische Physik.

Die Regulierung der Dämpfung erfolgt im vorliegenden Fall durch geeignete Wahl des Vakuums, worüber Eggers[1]) genaue Messungen durchgeführt hat.

Wir erhalten zunächst für (1):

$$\Delta e_3 = \text{Const}\,\frac{\sqrt{K}}{a\,V\tau}. \tag{2}$$

Berücksichtigen wir nun, daß das Trägheitsmoment des Systems im wesentlichen aus dem Trägheitsmoment des Flügels besteht, und ist die Länge des Flügels vom Drehpunkt gemessen r, so ist K proportional r^4. Andererseits ist $a = \frac{r^2}{8\pi h}$, $h = \frac{r^2}{8\pi a}$ Abstand des Flügels von den Duanten (vgl. die zitierten Arbeiten).

Daher wird mit neuer Konstante

$$\Delta e_3 = \text{Const}\,\frac{h}{V\tau}, \tag{3}$$

und die Abhängigkeit vom Radius r fällt bei den gemachten Vereinfachungen aus der Gleichung heraus. Eine vorgeschriebene Empfindlichkeit, d. h. kleiner Wert von Δe_3 läßt sich nach dieser Gleichung auch bei kleinem Wert von τ – schnelle Einstellung – erreichen, wenn V/h, d. h. die Stärke des elektrischen Feldes zwischen Nadel und Duantenfläche entsprechend hoch gewählt wird. Damit nun hohe Werte von V gewählt werden können und nicht die Nadel bei geringen Spannungen schon labil wird, muß der Koeffizient der Labilisierung b klein werden. Hierauf hat schon Engel (l. c., S. 586) hingewiesen. Um nun die Schwingungsdauer des Systems herabzusetzen, muß, wie aus der Beziehung $\tau = \pi\sqrt{\frac{K}{R}}$ hervorgeht, die mechanische und damit auch die reduzierte Richtkraft R erhöht und andererseits das Trägheitsmoment des Flügels wesentlich verringert werden. Die erste Forderung läßt sich durch eine stärkere Suspension realisieren, während die Verringerung des Trägheitsmomentes durch eine andere Dimensionierung des Elektrometersystems erreicht wird, das seine sektorförmige Form wegen der sich daraus ergebenden günstigen Labilisierungsmöglichkeit, die beim astasierbaren Elektrometer zur Kompensation der Richtkraft erforderlich ist, beibehält.

Während der Radius r des Sektors früher etwa 8 mm betrug, ist seine Länge bei den neuen Flügeln (Fig. 1) auf 2 bis 4 mm reduziert, und der günstigste Öffnungswinkel α liegt etwa bei 60°. Für einen mittleren Wert

[1]) W. Eggers, l. c.

$r = 3$ mm, der sich, wie die weiteren Ausführungen zeigen, als besonders günstig erweist, ist das Trägheitsmoment des Flügels, wenn man es auf seinen Drehpunkt bezieht, etwa um den Faktor 50 verringert und wird durch den Ausdruck $K = \delta \frac{r^4}{4} \alpha$ dargestellt, in dem δ das Produkt aus der Dicke der Nadel und ihrem spezifischen Gewicht bedeutet. Als absoluter Wert ergibt sich etwa $K \approx 3{,}6$ g cm^2.

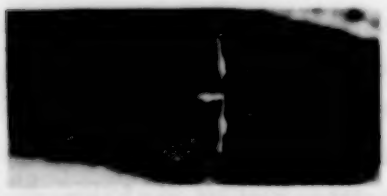


Fig. 1. Elektrometersystem in natürlicher Größe [mit Spiegelbild in der Unterlage].

Verwendet man einen 4 μ-Faden als Suspension — früher 3 μ — so ergibt sich aus der Beziehung für die mechanische Richtkraft $R_0 = 1{,}05 \cdot 10^{12} \frac{r^4}{l}$ (Eggers, l. c.), wo l die Fadenlänge darstellt, $R_0 \approx 4$ und damit eine Erhöhung der reduzierten Richtkraft um den dreifachen Betrag. Die Schwingungsdauer τ wird also unter Zugrundelegung der obigen Dimensionen insgesamt auf mehr als den 12. Teil der bisherigen Schwingungszeit reduziert.

Durch die Überlegungen, die im Anschluß an die Gleichungen (1) bis (3) angestellt wurden, ist also festgelegt, in welcher Richtung die Dimensionierung des Systems und seiner Suspension im Interesse der Verringerung der von der Brownschen Molekularbewegung hervorgerufenen Schwankungen, welche der Ladungsempfindlichkeit durch ihre Unruhe eine Grenze setzen und der Verkürzung der Einstellzeit zu erfolgen hat.

Um die Systemformen mit verringertem Trägheitsmoment auf ihre praktische Verwendbarkeit zu prüfen, wurden Flügel mit verschiedenen Öffnungswinkeln ϑ und verschiedenen Radien r untersucht.

Ergebnisse. Wie bisher besteht das System im wesentlichen aus einer Platin-Iridiumfolie von 5 bis 10 μ Dicke, deren Kanten zur Versteifung gefalzt sind. Auf diese Folien wird ein Platindraht aufgeschweißt, welcher an der Spitze des Sektors rechtwinklig nach oben gebogen ist und in einem Rahmen das Spiegelchen von 1 bis 2 mm Durchmesser trägt. An diesen Haltedraht wird der Wollastonfaden angelötet und die Suspension so gebogen, daß Spiegel und System gut ausbalanciert sind.

Es wurden systematische Messungen mit verschiedenen Systemformen angestellt, deren Dimensionen aus Tabelle 1 ersichtlich sind. Als Suspension sind 4 μ-Fäden verwandt worden, da sich bei noch größerer mechanischer Richtkraft keine aperiodische Einstellung erreichen läßt. Die Untersuchungen wurden dabei bei Drucken von 0,1 bis 0,5 mm Hg ausgeführt (W. Eggers, l. c.).

Tabelle 1.

System Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Öffnungswinkel α in Grad	22	42	51	51	60	60	60	69
Radius des Flügels in mm	4	3,4	3,8	4,8	2,4	3	3,2	4,1
Foliendicke in μ	10	10	10	10	5	5	5	5
Spiegeldurchmesser in mm	1,5	1,5	1,2	1,2	1,2	1	1	2
Kapazitätskoeffizienten in cm { a	0,17	0,19	0,2	0,24	0,16	0,21	0,28	
{ b	0,046	0,04	0,026	0,03	0,018	0,02	0,035	
Abweichungen der mittleren Empfindlichkeit am Rande einer 20 cm langen Ableseskale in %								
bei 1500 R. Qu. . . .	55	40	30	30	25	17	15	15
bei 2500 E. Qu. . . .	30	20	15	12	8	6	5	5
Einstellzeit bei 2500 E. Qu. Empfindlichkeit:								
beobachtet	6	4,6	8	13	3,5	4,4	4,8	9
berechnet	5,5	4	7	12	3	4	5,0	11

Für die verschiedenen Elektrometerflügel, deren Öffnungswinkel, Radius, Foliendicke und Spiegeldurchmesser in der Tabelle angegeben sind, wurden in die untere Spalte die experimentell bestimmten und die berechneten Einstellzeiten ϑ bei derselben Empfindlichkeit von 2500 E. Qu. (Elementarquanten) und 1500 E. Qu. pro Skalenteil eingetragen, die nach dem oben Gesagten bei Anwendung der Beziehung $\vartheta = 2{,}1\,\tau$ eine Toleranz von etwa 1% erreicht. Die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Einstelldauer sind darauf zurückzuführen, daß die Beobachtungsgenauigkeit 99% des Endwertes des Ausschlages schwer abschätzen ließ, und andererseits die Platinfolie Inhomogenitäten aufweist. Es sollen im folgenden die beobachteten Werte als grundlegend angesehen werden. Für das elektrische Verhalten der Systeme sind aber nicht nur das Auflösungsvermögen, sondern noch die Kapazitätskoeffizienten a und b maßgebend. Von den beiden Konstanten ist a für die Größe der bewegenden elektrostatischen Kräfte unmittelbar maßgebend, $a = 0$ würde Unempfindlichkeit der Nadel gegen Spannungsänderung bedeuten, b ist dagegen ein Maß der Unsymmetrie und damit der Labilisierungsmöglichkeit des Systems. Bei den bisherigen Systemformen ging man von dem Gesichtspunkt aus, unter Verwendung geringer Duantenspannung eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Der Kapazitätsfaktor a der Winkeleinheit des Systems gegen die Dose dürfte also einen bestimmten Wert nicht unterschreiten, d. h. das System durfte über eine gegebene Länge nicht verkürzt werden. Das dadurch

bedingte Trägheitsmoment fällt aber für die Schwingungszeit erheblich ins Gewicht, kann nun aber auf Grund der höheren Duantenspannungen wesentlich reduziert werden.

Um das durch die Kapazitätskoeffizienten a und b bedingte elektrische Verhalten des Elektrometers zu veranschaulichen, sind in Fig. 2 die Eichkurven für die Ladungsempfindlichkeit von den Systemformen 1,5 und 6 dargestellt, welche die charakteristischen Eigenschaften besonders hervor-

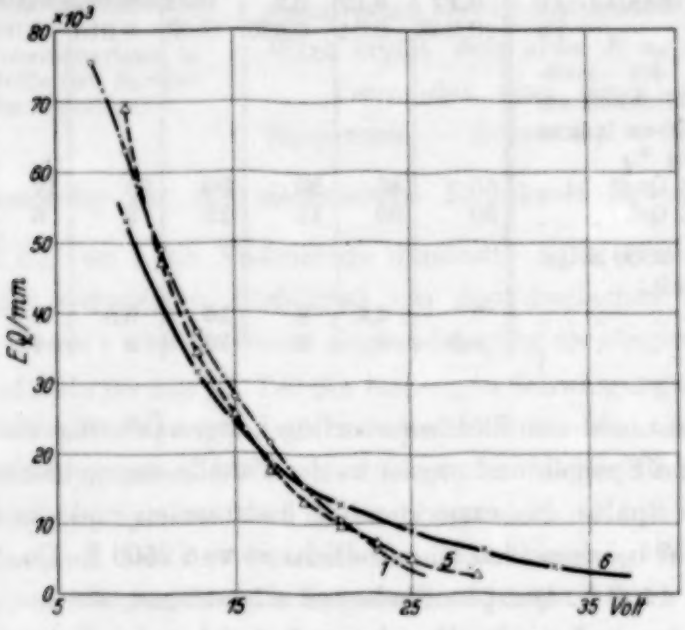


Fig. 2. Eichkurven für Ladungsempfindlichkeit.

heben. Als Abszissen sind dabei die Hilfsspannungen an den Duanten und als Ordinaten die Empfindlichkeiten pro Skalenteil in Elementarquanten eingetragen. Betrachtet man den Labilisierungskoeffizienten b im Verhältnis zum Kapazitätsfaktor a der Winkeleinheit gegen die Duantendose, so zeigt sich, daß bei Öffnungswinkeln 22 und 42° (System 1 und 2) b größere, bei größeren Winkeln dagegen kleinere Werte hat, was in Fig. 1 durch die verschiedene Neigung der Kurven zur Abszissenachse, also verschiedener Empfindlichkeitssteigerung zum Ausdruck kommt. Die ausgezogene Kurve 6 läßt erkennen, daß bei einem derartigen Verlauf für geringe Spannungsänderungen bei hohen Empfindlichkeiten die letztere verhältnismäßig konstant bleibt, während bei Kurve 1 eine geringe Spannungsänderung gegen den Mittelabgriff der Duantenbatterie die Empfindlichkeit wesentlich beeinflußt; System 6 hat also mit kleinerem b im Vergleich zu 1 und 2 eine sehr homogene Skale. Einen ähnlichen Verlauf der Eichkurve wie 6 zeigen die Systemformen 7 und 8. Da als Duantenspannungen

Normalelemente verwandt werden, hat man bei dieser Charakteristik außerdem den Vorteil, daß beim Zuschalten von je einem Volt sich die Empfindlichkeit nicht um allzu große Beträge ändert, sondern jeder Empfindlichkeitsbereich bequem beobachtet werden kann.

Vergleicht man die Kurven in Fig. 2 mit den entsprechenden Daten der Tabelle 1, so lassen sich aus den Spalten 10 und 11 diese elektrischen Eigenschaften ebenfalls entnehmen. Aus den Abweichungen der Empfindlichkeit an den Enden der 20 cm langen Skale von einem Mittelwert ist zu ersehen, daß System 1 und 2 trotz schneller Einstellzeit mit kleinem Öffnungswinkel ungeeignet sind, da es bei den Messungen nicht nur auf die Feststellung einer bestimmten Teilchenzahl, die bei geeigneter Präparatstärke vom Auflösungsvermögen des Instrumentes abhängig ist, sondern vorzugsweise auf sehr genaue Ionisationsmessungen ankommt. Bei geringeren Empfindlichkeiten als 2500 E. Qu. pro Skalenteil wird die Skale allerdings sehr schnell homogen. Das Ziel dieser Untersuchungen ist jedoch außer der Verkürzung der Einstellzeit die Steigerung der Empfindlichkeit unter gleichzeitiger Verringerung des molekularen Einflusses, so daß die Möglichkeit gegeben ist, geringe Ionisationseffekte bequem nachweisen zu können. Unter diesem Gesichtspunkt scheiden also die Systemformen 1 und 2 aus, ebenso 3 und 4, die besonders zeigen, welchen Einfluß der Radius des Flügels auf die Einstellzeit ausübt. Beide Flügel haben denselben Öffnungswinkel, während die beobachtete Einstellzeit 8 und 13 sec bei einer Differenz der Radien von 1 mm beträgt. Kleine Änderungen des Trägheitsmomentes, wie ferner aus dem Vergleich zwischen 4 und 8 hervorgeht, bedingen also schon eine wesentliche Verringerung des Auflösungsvermögens. Der größere Winkel α verursacht allerdings eine bessere Homogenität.

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, erfüllen die Elektrometernadeln 5 und 6 die gestellten Anforderungen gut. Bei System 5 mit der beobachteten Einstellzeit von 3,5 sec ist die Verringerung der durch die Brownsche Molekularbewegung erzeugten Schwankungen weitgehend ermöglicht. Nach den Berechnungen nach Formel (2) liegt die natürliche Empfindlichkeitsgrenze Δe_3 bei 45 E. Qu., während sich für die bisherigen Systeme ein Wert von etwa 200 E. Qu. ergibt. Eine Empfindlichkeit von 2500 E. Qu. pro Skalenteil wurde bei 32 Volt Duantenspannung und einem Systemabstand von der Duantenfläche von 0,2 mm erreicht.

Für Beobachtungen über größere Zeiträume werden die Elektrometerausschläge auf einer rotierenden Trommel photographisch registriert. Diese Registrierungen zeigen bei derselben Empfindlichkeit einen wesentlich ruhigeren Verlauf als die bisherigen. Die Trommel hatte für die vorherigen

Einstellzeiten bei einem Umfang von 50 cm und den üblichen Empfindlichkeiten von etwa 3000 E. Qu. einen vierstündigen Umlauf. Auf Grund der Herabsetzung der Einstelldauer von 30 auf etwa 4 sec war es nunmehr möglich, die Walze mit einstündigem bzw. $^1/_2$stündigem Umlauf zu betreiben.

In Fig. 3 sind zum Vergleich zwei Registrierungen mit derselben Empfindlichkeit dargestellt. Die obere ist mit einem alten und die untere

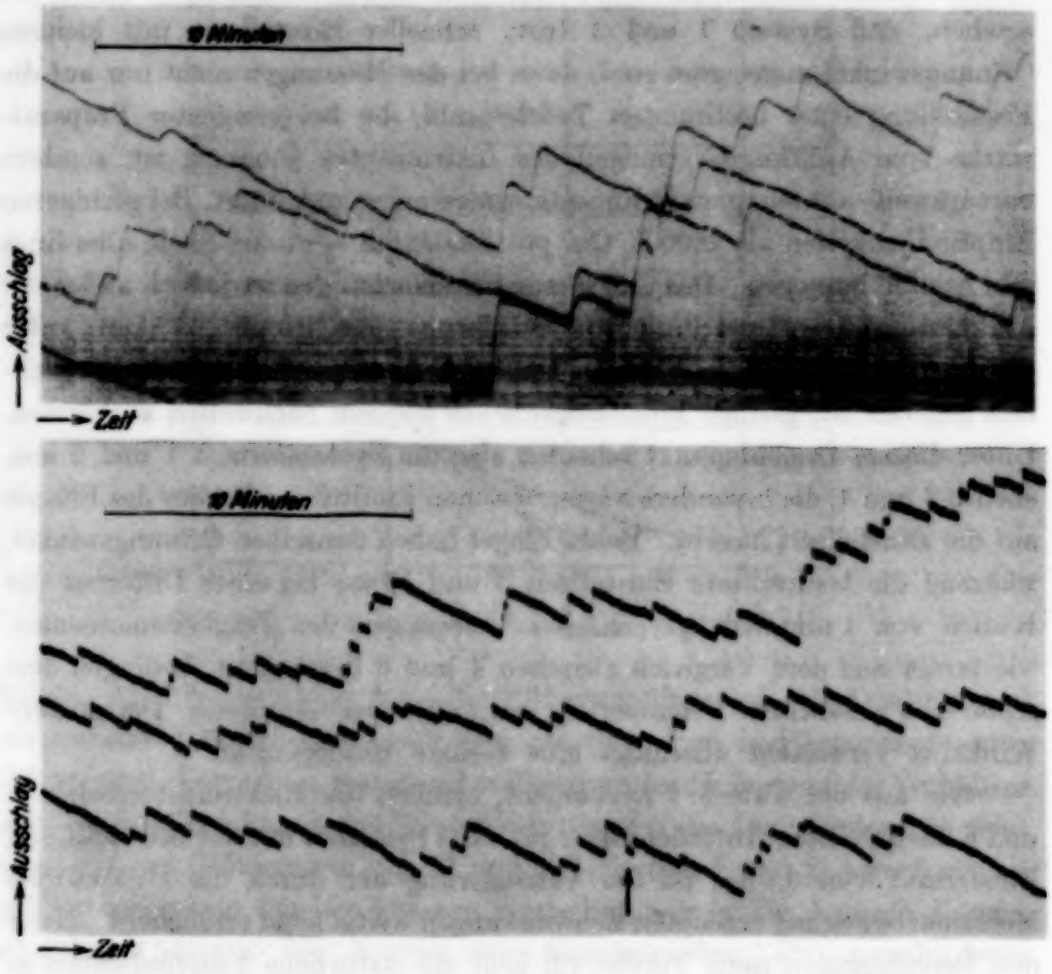


Fig. 3. Oben: Registrierung mit altem System. Unten: Registrierung mit neuem System Nr. 6.

mit dem System 6 aufgenommen bei derselben Umlaufszeit der Walze von 1 Stunde. Man unterscheidet deutlich die kriechende Einstellung auf der alten und die scharfen Ausschläge auf der neuen Registrierung, bei welcher der Umlauf der Walze zur Steigerung des Auflösungsvermögens noch schneller erfolgen kann. Hier wie in den folgenden Figuren sind die Elektrometerausschläge durch die Ionisationseffekte natürlicher *H*-

Strahlen verursacht. Mit welcher Sicherheit sich die spontan erfolgenden Ausschläge von Störungen irgendwelcher Art der Registrierung mit dem neuen System trennen lassen, zeigt der mit dem Pfeil bezeichnete

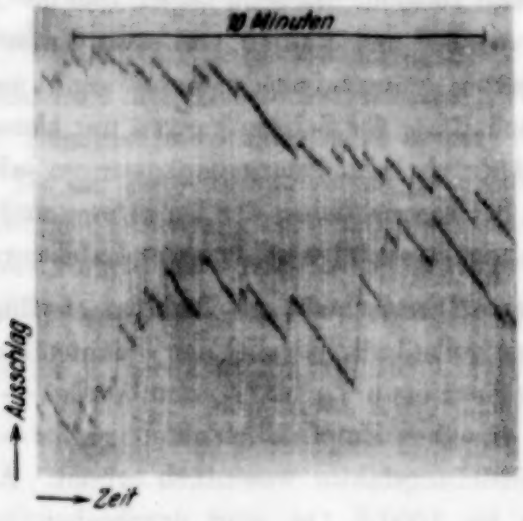


Fig. 4. Registrierung mit System 5.

Kontaktfehler, welcher wahrscheinlich von der Kompensationswalze herrührt. Fig. 4 zeigt eine Registrierung bei einer Empfindlichkeit von 2500 E. Qu. mit dem System Nr. 5 bei einstündigem Walzenumlauf. Man sieht, daß sich etwa 120 Teilchen pro Stunde noch sehr bequem auflösen

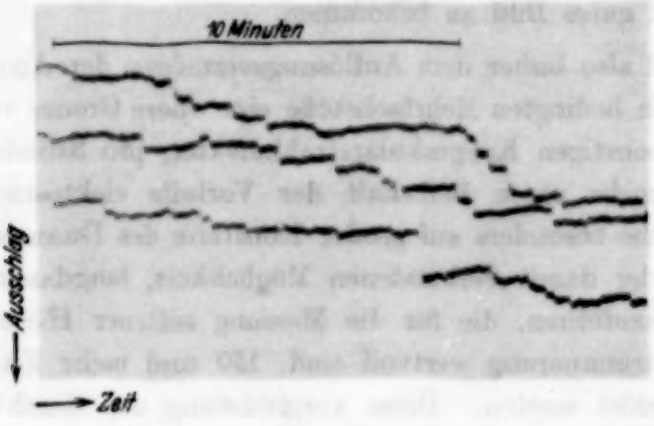


Fig. 5. Registrierung mit System 8.

lassen. Diese Registrierung weist ebenso wie die in Fig. 3 einen sehr ruhigen Untergrund auf, der den stoßartigen Charakter der Korpuskularstrahlen deutlich erkennen läßt. In Fig. 5, die eine Registrierung mit System 8 bei einstündigem Umlauf reproduziert, ist dagegen neben der

Auswirkung der längeren Einstellzeit der Einfluß der Molekularbewegung schon wesentlich erhöht, das größere Trägheitsmoment bewirkt nach Gleichung (2) ein Zunehmen des Wertes von Δe_3.

Es läßt sich also zusammenfassend sagen, daß die Nadeln 5 und 7 mit Öffnungswinkeln von 60° und Radien von etwa 3 mm den gestellten Anforderungen am besten genügen, experimentell ergibt sich die Bestätigung, daß man zur Ausschaltung der Schwankungen mit kleinen Nadeln arbeiten muß, die sich erst durch hohe Duantenspannungen labilisieren lassen, da bei hohen Feldern die Einwirkungen der Umgebung und damit die dadurch bedingten Schwankungen auch bei genügender Labilisierung kleiner werden.

Bei den geringen Dimensionen der Elektrometerflügel ist es allerdings erforderlich, daß sie vollständig parallel den Duantenflächen sind, da deren Abstand vom Flügel nur etwa $^1/_{10}$ bis $^2/_{10}$ mm beträgt — bei 3 μ-Fäden sind die Abstände für dieselben Empfindlichkeiten größer — und eine geringe Neigung den Labilisierungsfaktor wesentlich erhöht. Als Spannungen für Empfindlichkeiten bis 1500 E. Qu. sind durchschnittlich 25 bis 35 Volt, bei Nr. 8 bis 45 Volt erforderlich. Die weniger geeigneten Elektrometerflügel Nr. 1 bis 4 mit kleinem Öffnungswinkel lassen sich allerdings schon früher labilisieren.

Einige Schwierigkeiten bereitete bei den kleinen Reflexionsflächen der Systemspiegel die Herstellung einer intensiven Lichtmarke. Wie die Figuren zeigen, gelingt es aber doch, bei geeigneter optischer Anordnung ein genügend gutes Bild zu bekommen.

Während also bisher dem Auflösungsvermögen der Anordnung wegen der statistisch bedingten Mehrfachstöße eine obere Grenze von etwa 20 bis 30 H- oder sonstigen Korpuskularstrahleffekten pro Stunde gesetzt war, können nunmehr unter Beibehalt der Vorteile elektrometrischer Meßtechnik, welche besonders auf großer Konstanz des Duantenelektrometers beruht und der damit verbundenen Möglichkeit, langdauernde Registrierungen durchzuführen, die für die Messung seltener H-Strahleffekte bei der Atomzertrümmerung wertvoll sind, 150 und mehr Einzeleffekte pro Stunde aufgelöst werden. Diese Vergrößerung der Geschwindigkeit der Messungen bedeutet außer der Zeitersparnis einen Vorteil, wenn gegenüber den früheren Zertrümmerungsversuchen, bei denen das in sehr hohem Maße β- und γ-strahlfreie Polonium benutzt wird, RaC′ oder schnelle Protonen als Energiequelle verwendet werden, wo mit einer sehr starken störenden Sekundärstrahlung zu rechnen ist, deren Ionisationseffekte den Nachweis einzelner H- und α-Teilchen erschweren. Durch die Vergrößerung des

Auflösungsvermögens des Elektrometers erfolgt nunmehr die photographische Aufzeichnung der *H*-Teilchen so scharf, daß die demgegenüber langsameren Ionisationsschwankungen der Störstrahlung eine deutliche Unterscheidung beider Effekte ermöglichen und dadurch die Versuchstechnik wesentlich vereinfacht wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums zu Dank verpflichtet, Herrn Prof. Hoffmann für die stete Teilnahme an dem Fortgange der Arbeit und die liebenswürdige Überlassung der Institutsmittel. Die Beschaffung des Registrierpapiers konnte aus einer Spende der Preußischen Akademie der Wissenschaften ermöglicht werden, für die auch hier bestens gedankt sei.

Halle, Institut für Experimentalphysik der Universität.

(Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest.)

Dublett und Staggering in den einfachen Emissionsbanden des Kohlendioxydspektrums.

Von **R. Schmid** in Budapest.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 20. Juli 1933.)

Auf Grund der Aufnahmen, die in der fünften Ordnung des 21 Fuß-Konkavgitters (Dispersion 0,4623 Å/mm), bei der Anwendung eines entsprechenden Lichtfilters und durch die Überbelastung der Lichtquelle, gemacht wurden, wird gezeigt, daß die Banden des „einfachgebauten, rotabschattierten CO_2-Emissionssystems" bei genügender Auflösung höchstwahrscheinlich alle ein Staggering und eine Dupplizität der Linien (Dublettabstand ungefähr 0,3 cm^{-1} bei höheren Rotationsquantenzahlen) aufweisen.

Die vorliegende Arbeit bringt die Fortsetzung dreier vorhergehenden Arbeiten[1] [2] [3] über das Emissionsbandenspektrum des Kohlendioxyds. In I. wurde über rotabschattierte Banden berichtet, die nur aus *P*- und *R*-Zweigen bestanden und keinen nennenswerten Zeemaneffekt aufwiesen. Die Aufnahmen, die in der dritten Ordnung des 21 Fuß-Konkavgitters — aufgestellt im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago* — gemacht wurden, haben die Linien dieser Banden einfach gezeigt. Dabei wurde in einigen Banden eine Verschiebung der Linien — gegen Rot und Violett alternierend — beobachtet; dieses „staggering" hatte für verschiedene Banden auch verschiedene Größe. Durch die Annahme eines Λ-gleichen oder $\varkappa$-Typ-Dubletts — das dem Λ-Dublett der zweiatomigen Molekülterme ähnlich ist und auf Grund der Notwendigkeit, daß in der Reihe der Rotationsterme infolge der Symmetrie des CO_2-Moleküls jeder zweite alternierend ausfallen muß, konnte eine einfache Deutung des Staggerings gegeben werden. Siehe Fig. 4 in I. Mulliken[4] deutete das $\varkappa$-Typ-Dublett als Ergebnis der Rotation des Kohlenstoffatoms um die Verbindungsachse der drei Kerne. Da die Bandenlinien einfach erschienen, konnte über die Elektronenterme selbst nicht viel ausgesagt werden. Deshalb schien es wünschenswert, die Linien — bei der Anwendung der größtmöglichsten Auflösung und Dispersion — auf ihre etwaige Multiplizität zu prüfen.

[1] R. F. Schmid, Phys. Rev. **41**, 732, 1932. Im folgenden als I. zitiert.
[2] R. Schmid, ZS. f. Phys. **83**, 711, 1933. Im folgenden als II. zitiert.
[3] R. Schmid, ebenda **84**, 732, 1933. Im folgenden als III. zitiert.
[4] R. S. Mulliken, Phys. Rev. **42**, 364, 1933.

Man versuchte, das CO_2-Emissionsbandenspektrum in den höheren Ordnungen zu photographieren. Auf diese Weise entstand aber ein hoffnungsloses Durcheinander, da jede Ordnung eine ungewöhnliche Fülle der Linien enthält. Man mußte nach einem geeigneten Filter suchen, das das Überdecken auf ein Minimum herabzusetzen vermochte. Das Durchlässigkeitsmaximum des Schottschen Blauglasfilter BG 3 (Dicke 2 mm) befindet sich in dem entsprechenden Spektralgebiet. Ferner wurde die Spaltbreite so schmal genommen als es nur nützlich erschien. Die Anwendung des Filters und des schmalen Spaltes brachte natürlich die Notwendigkeit der

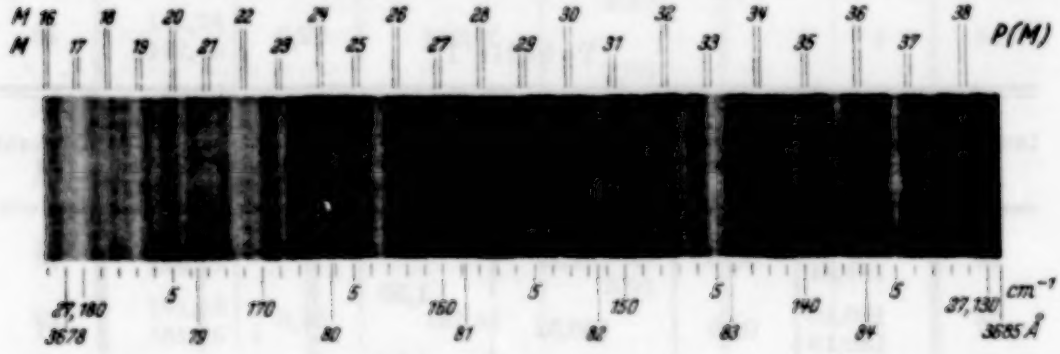


Fig. 1.

erhöhten — in den höheren Ordnungen sowieso nicht allzugroßen — Lichtstärke mit sich. Um in absehbarer Zeit gute Aufnahmen zu erhalten, mußte die Hohlkathode aus Stahl, die als Lichtquelle diente, bis zur Rotglut (trotz der Wasserkühlung) überbelastet werden. Auf diese Weise gelang es in ununterbrochenen Expositionszeiten von 90 Stunden, brauchbare Aufnahmen der vierten und zuweilen auch der fünften Ordnung zu erhalten.

Die Fig. 1 stellt in etwa 5facher Vergrößerung der fünften Ordnung einen Teil des Bandes bei 3674 Å dar, das auf Grund des dritten Ordnungsbildes aus einfachen Linien zu bestehen und mit keinem beobachtbaren Staggering behaftet zu sein schien. Die Laufzahlen M wurden auf Grund der Rotationsanalyse (gegeben in I.) den Linien hinzugefügt. Numeriert sind nur die P-Linien; in dem abgebildeten Spektralbereich sind schon die kantenbildenden R-Linien ziemlich abgeschwächt. Man findet sie eben — mit einem weiteren Dublett behaftet — zwischen den P-Linien, hin und her verschoben, verteilt. Die in der Figur an mehreren Stellen bemerkbaren Überlagerungen rühren meistens von der Bande 3660 Å her. Um in der folgenden Tabelle das Zurechtfinden zu ermöglichen, wurde die Skale der Wellenzahlen eingezeichnet. Die unterste Skale in Ångströmeinheiten

würde die Größe der Dublettabstände usw. veranschaulichen. Die Dispersion betrug im abgebildeten Spektralbereich 0,4623 Å/mm.

Wie die Figur und die Tabelle 1 zeigen, sind alle Linien Dublette. Der Dublettabstand beträgt ungefähr 0,3 cm^{-1} und steigt mit der Laufzahl M allmählich an. Die mit geraden M-Werten bezeichneten Linien bzw. deren Dublettschwerpunkte sind gegen Rot, die mit ungeraden sind gegen Violett verschoben. Der Sinn des Staggerings ist also auch in der Bande bei 3674 Å ganz derselbe, wie in den anderen, schon in I. als „staggering" bezeichneten Banden, wo die Linien, die gegen größere Wellenzahlen verschoben sind, als „staggered forth", die, welche gegen kleinere Wellenzahlen

Tabelle 1.

Laufzahl M	$P(M)$	Dublettabstand	Lage des Dublettschwerpunktes	Sukzessiver Abstand der Dublettschwerpunkte	Verschoben nach Violett „forth"	Verschoben nach Rot „back"	Laufzahl M
16	27 182,01 181,81	0,20	27 181,91			1	16
				1,59			
17	180,45 180,19	0,26	180,32		1		17
				1,84			
18	178,60 178,36	0,24	178,48			1	18
				1,76			
19	176,85 176,60	0,25	176,72		1		19
				1,93			
20	174,91 174,66	0,25	174,79			1	20
				1,85			
21	173,06 172,81	0,25	172,94		1		21
				2,07			
22	171,00 170,73	0,27	170,87			1	22
				1,98			
23	169,01 168,77	0,24	168,89		1		23
				2,12			
24	166,90 166,63	0,27	166,77			1	24
				2,10			
25	164,78 164,56	0,22	164,67		1		25
				2,30			
26	162,50 162,24	0,26	162,37			1	26
				2,22			
27	160,30 159,99	0,31	160,15		1		27
				2,36			
28	157,93 157,64	0,29	157,79			1	28
				2,31			
29	155,61 155,34	0,27	155,48		1		29
				2,49			

Laufzahl M	$P(M)$	Dublettabstand	Lage des Dublettschwerpunktes	Sukzessiver Abstand der Dublettschwerpunkte	Verschoben nach Violett „forth"	Verschoben nach Rot „back"	Laufzahl M
				2,49			
30	27 153,15 152,82	0,33	27 152,99			1	30
				2,47			
31	150,66 150,39	0,27	150,52		1		31
				2,62			
32	148,04 147,76	0,28	147,90			1	32
				2,56			
33	145,48 145,20	0,28	145,34		1		33
				2,75			
34	142,74 142,45	0,29	142,59			1	34
				2,65			
35	140,07 139,81	0,26	139,94		1		35
				2,85			
36	137,24 136,94	0,30	137,09			1	36
				2,74			
37	134,48 134,21	0,27	134,35		1		37
				3,01			
38	131,52 131,16	0,36	131,34			1	38

hin verrückt sind, als „back" bezeichnet waren. Die Größe des Staggerings wird durch die Fluktuation der sukzessiven Abstände der Dublettschwerpunkte (s. diese Spalte in der Tabelle) zahlenmäßig angegeben. Man vergleiche sie mit der Spalte „Δ" der Tabelle 10, in der Arbeit I.

Obwohl von den weiteren — in I. neben der Bande 3674 Å noch als „nonstaggering" bezeichneten — Banden nur einige und auch diese nur in der vierten Ordnung gut zu photographieren waren (die optimale Durchlässigkeit des Filters liegt am günstigsten für die Bande 3674), ließ sich für die Bande bei 3503 Å das Staggering derselben Art (ungerade M „forth", gerade M „back") feststellen. Der Umstand, daß einerseits die M-Numerierung auf Grund der Rotationsanalyse ermittelt wurde (ohne Kenntnis des Staggerings) und daß sich andererseits in allen Banden für die Linien mit Rotverschiebung gerade, für die mit Violettverschiebung ungerade M-Werte ergaben, spricht für die Realität der M-Numerierung.

An der Hand des vierten Ordnungsbildes könnte ferner auch die Feststellung gemacht werden, daß die Linien der Bande 3503 Å (welche in I. als ein Typ der „nonstaggering"-Bande) sowie die der Bande 3839 Å (in I. als Typ der „staggering"-Bande), bei genügend großen M-Werten (über 35 bis 40) Dublettkomponenten mit ungefähr demselben Dublett-

abstand (0,3 cm^{-1}) aufweisen, wie die hier gemessenen *P*-Linien der Bande 3674 Å.

Die Wichtigkeit der vorliegenden Untersuchung besteht danach in der Einsicht, daß höchstwahrscheinlich alle „einfachgebauten rotabschattierten CO_2-Emissionsbanden" bei genügender Auflösung und Dispersion staggering und Duplizität der Linien aufweisen. Es besteht die Hoffnung, daß die Deutung des Kohlendioxydspektrums durch die obigen Befunde — im Sinne Mullikens — nähergebracht werden kann.

Der experimentelle Teil der Arbeit wurde im *Ryerson Physical Laboratory, University of Chicago* unter der Leitung des Herrn Prof. Robert S. Mulliken ausgeführt. Die Auswertung der Platten usw. erfolgte im *Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest*, welches einen Teil seiner Ausrüstung dem *Naturwissenschaftlichen Forschungsfonds* und der *Szèchenyi-Gesellschaft* verdankt und unter der Leitung des Herrn Prof. B. Pogány steht.

Magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen.

Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von Frenkel[1]).

Von **H. Bethe** und **H. Fröhlich** in München.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Juli 1933.)

Die Frenkelsche Erklärung der Supraleitung durch die magnetischen Kräfte zwischen den Elektronen beruht auf einem Trugschluß. Bei der genauen Analyse ergibt sich vielmehr, daß die magnetischen Wechselwirkungskräfte keinerlei Einfluß auf die Leitfähigkeitstheorie haben und nur makroskopisch als Selbstinduktion zu berücksichtigen sind.

§ 1. Die Hamiltonfunktion. Die Lagrangefunktion für ein Elektron (Ladung $+e$, Ort $\mathfrak{r}_1$, Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_1$) in einem äußeren elektromagnetischen Feld mit dem skalaren Potential φ und dem Vektorpotential $\mathfrak{A}$ lautet bekanntlich:

$$L = \frac{1}{2} m v_1^2 - e\varphi(\mathfrak{r}_1) + \frac{e}{c}(\mathfrak{A}_1 \mathfrak{v}_1). \tag{1}$$

Rührt das Feld von einem zweiten Elektron (Ort $\mathfrak{r}_2$, Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_2$) her, so ist

$$\varphi = \frac{e}{r_{12}}, \qquad \mathfrak{A} = \frac{e\,\mathfrak{v}_2}{c\,r_{12}}, \tag{2}$$

folglich die Lagrangefunktion des ersten Elektrons im Felde des zweiten

$$L_1 = \frac{1}{2} m \mathfrak{v}_1^2 - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{c^2 r_{12}}(\mathfrak{v}_1 \mathfrak{v}_2), \tag{1a}$$

während die Lagrangefunktion des Gesamtsystems lautet

$$L = \frac{1}{2} m (\mathfrak{v}_1^2 + \mathfrak{v}_2^2) - \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{c^2 r_{12}}(\mathfrak{v}_1 \mathfrak{v}_2). \tag{3}$$

Man überzeugt sich leicht, daß aus (3) die richtigen Bewegungsgleichungen folgen.

Aus (3) erhält man für den Impuls

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_1 &= \frac{\partial L}{\partial \mathfrak{v}_1} = m\mathfrak{v}_1 + \frac{e^2}{c^2 r_{12}}\mathfrak{v}_2, \\ \mathfrak{p}_2 &= \frac{\partial L}{\partial \mathfrak{v}_2} = m\mathfrak{v}_2 + \frac{e^2}{c^2 r_{12}}\mathfrak{v}_1. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) J. Frenkel, Phys. Rev. **43**, 907, 1933.

Die Hamiltonfunktion wird, wenn man sie durch die Geschwindigkeiten ausdrückt:

$$H = (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{v}_1) + (\mathfrak{p}_2 \mathfrak{v}_2) - L = \frac{1}{2} m (v_1^2 + v_2^2) + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{c^2 r_{12}} (\mathfrak{v}_1 \mathfrak{v}_2), \quad (5)$$

wenn man dagegen die Impulse einführt:

$$H = \frac{1}{m^2 - \left(\frac{e^2}{c^2 r_{12}}\right)^2} \cdot \left(\frac{1}{2} m (p_1^2 + p_2^2) - \frac{e^2}{c^2 r_{12}} (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) \right) + \frac{e^2}{r_{12}}, \quad (6)$$

oder entwickelt nach fallenden Potenzen von c:

$$H = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2) - \frac{e^2}{m^2 c^2 r_{12}} (\mathfrak{p}_1 \mathfrak{p}_2) + \frac{e^2}{2 m^3 c^4 r_{12}^2} (p_1^2 + p_2^2) + \frac{e^2}{r_{12}}. \quad (7)$$

Es ist lehrreich, hiermit die entsprechenden Ausdrücke für zwei Elektronen im *äußeren Felde* zu vergleichen. Die Impulse

$$\mathfrak{p}_i = m \mathfrak{v}_i + \frac{e}{c} \mathfrak{A}_i \quad (4\,a)$$

stimmen genau mit den Impulsen bei magnetischer *Wechsel*wirkung überein, wenn für $\mathfrak{A}_1$ der Wert des vom zweiten Elektron erzeugten Vektorpotentials am Ort des ersten Elektrons (2) eingesetzt wird. Hingegen lautet die Hamiltonfunktion, ausgedrückt durch die Geschwindigkeiten, einfach

$$H = \tfrac{1}{2} m (v_1^2 + v_2^2). \quad (5\,a)$$

Ein *äußeres* Magnetfeld hat keinerlei Einfluß auf die Hamiltonfunktion, die magnetische *Wechselwirkung* dagegen gibt nach (5) ein Zusatzglied zu H. Dieses wird sogar außerordentlich groß, sobald viele (N) Elektronen (anstatt 2) miteinander wechselwirken. In diesem Fall tritt statt (5)

$$H = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^{N} v_i^2 + \frac{e^2}{c^2} \sum_{i<k}^{N} \frac{(\mathfrak{v}_i \mathfrak{v}_k)}{r_{ik}}. \quad (5\,b)$$

Dabei ist die für uns belanglose elektrostatische Wechselwirkung fortgelassen. Das erste Glied der Hamiltonfunktion (kinetische Energie) ist nun proportional N, das zweite, magnetische Glied dagegen proportional $N^{5/3}$, wenn man berücksichtigt, daß der mittlere Abstand zweier Elektronen proportional $N^{1/3}$ wächst. Die magnetische Energie wird also bei großer Anzahl der Elektronen überwiegend über die kinetische. Ebenso wird der Impuls eines jeden Elektrons

$$\mathfrak{p}_i = m \mathfrak{v}_i + \frac{e^2}{c^2} \sum_k \frac{\mathfrak{v}_k}{r_{ik}} \quad (4\,b)$$

vorwiegend durch den zweiten, magnetischen, Anteil bestimmt.

Wegen der beträchtlichen Größe von „magnetischem" Impuls und Energie erfordert es sehr große Kräfte, den Gesamtstrom zu ändern, z. B. zum Verschwinden zu bringen. Diese „Trägheit des Stromes" wird sich in § 3 als identisch mit der Selbstinduktion erweisen.

§ 2. Beschleunigung eines einzelnen Elektrons. Frenkel macht nun den Trugschluß, es sei auch eine große Kraft erforderlich, um ein *einziges* Elektron zu beschleunigen, insbesondere um aus einem Schwarm von in gleicher Richtung bewegten Elektronen eines abzubremsen.

Es möge die Geschwindigkeit des Elektrons i z. B. durch Zusammenstoß mit einer Gitterwelle um $\delta \mathfrak{v}_i$ geändert werden, während auf die übrigen Elektronen $k \neq i$ keine Kräfte wirken. Es sollen also die Impulse $\mathfrak{p}_k$ ungeändert bleiben[1]). Gefragt ist, wie groß die notwendige Impulsänderung $\delta \mathfrak{p}_i$ ist, d. h. welche Kraft auf das i-te Elektron wirken muß, um dessen Geschwindigkeit zu ändern.

Es gilt zunächst nach (4b)

$$\delta \mathfrak{p}_k = m\,\delta \mathfrak{v}_k + \frac{e^2}{c^2 r_{ik}}\,\delta \mathfrak{v}_i + \frac{e^2}{c^2} \sum_{j \neq i,\,k} \frac{\delta \mathfrak{v}_j}{r_{jk}} = 0. \tag{8}$$

Die Geschwindigkeiten aller Elektronen müssen sich also ändern, wenn die Geschwindigkeit eines einzelnen geändert wird und auf die anderen keine Kräfte wirken. Die Geschwindigkeitsänderungen $\delta \mathfrak{v}_k$ sind durch das Gleichungssystem (8) eindeutig festgelegt, da ebensoviele lineare Gleichungen vorhanden sind wie Unbekannte. Nun wird sich im Laufe der Rechnung herausstellen, daß $\delta \mathfrak{v}_k$ nur langsam mit dem Ort $\mathfrak{r}_k$ veränderlich ist. Man kann daher die Summe über j in (8) durch ein Integral ersetzen, d. h. die Elektronen kontinuierlich verteilt annehmen; n sei ihre Anzahl pro Kubikzentimeter. Ferner sieht man unmittelbar, daß $\delta \mathfrak{v}_k$ nur von $\mathfrak{r}_{ik}$ abhängen kann. Dann wird aus (8)

$$m\,\delta \mathfrak{v}(r_{ik}) + \frac{n e^2}{c^2} \int r_{ij}^2\, \mathrm{d}\, r_{ij} \sin\vartheta\, \mathrm{d}\,\vartheta\, \mathrm{d}\,\varphi\, \delta \mathfrak{v}(r_{ij}) \frac{1}{r_{jk}} = -\frac{e^2}{c^2 r_{ik}}\,\delta \mathfrak{v}_i. \tag{9}$$

Ausführung der Integration über die Winkel gibt, wenn wir gleichzeitig $r_{ik} = r$ und $r_{ij} = \varrho$ schreiben und $\delta \mathfrak{v}\,(r) = \delta \mathfrak{v}_i \cdot f\,(r)$ setzen:

$$m f(r) + \frac{4\pi n e^2}{c^2} \left[\frac{1}{r} \int_0^r \varrho^2\, \mathrm{d}\,\varrho\, f(\varrho) + \int_r^\infty \frac{1}{\varrho}\, \varrho^2\, \mathrm{d}\,\varrho\, f(\varrho) \right] = -\frac{e^2}{c^2 r}. \tag{10}$$

Diese Integralgleichung differenzieren wir nach r und multiplizieren dann mit r^2

$$m r^2 f'(r) - \frac{4\pi n e^2}{c^2} \int_0^r \varrho^2\, \mathrm{d}\,\varrho\, f(\varrho) = \frac{e^2}{c^2}, \tag{11}$$

---

[1]) Frenkel fordert statt dessen, daß die *Geschwindigkeiten* der anderen Elektronen ungeändert bleiben sollen. Hierfür liegt keinerlei Grund vor.

sodann differenzieren wir nochmals und dividieren mit r, dann erhalten wir die Differentialgleichung

$$m \frac{d^2}{dr^2}(rf) - \frac{4\pi n e^2}{c^2} rf = 0, \tag{12}$$

deren Lösung sich sofort hinschreiben läßt:

$$f = \frac{\alpha}{r} e^{-\sqrt{\frac{4\pi n e^2}{mc^2}} r}. \tag{13}$$

Durch Einsetzen in (11) bestimmt sich die Konstante α:

$$f = -\frac{e^2}{mc^2 r} e^{-\sqrt{\frac{4\pi n e^2}{mc^2}} r} = -\frac{r_0}{r} e^{\sqrt{4\pi n r_0} r}. \tag{14}$$

r_0 ist hier der Elektronenradius

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2}. \tag{14a}$$

Eine merkliche Geschwindigkeitsänderung erfahren nach (14) alle Elektronen, deren Entfernung vom beschleunigten Elektron i kleiner ist als

$$R = \frac{1}{\sqrt{4\pi n r_0}} = \frac{a^{3/2}}{\sqrt{4\pi r_0}} \approx 100\, a \tag{14b}$$

(a = Gitterabstand), die weiter entfernten bleiben fast unbeeinflußt. Man sieht daraus auch, daß die Verschiebung $\delta \mathfrak{v}_k$ von Elektron zu Elektron nur um etwa $^1/_{100}$ ihres Wertes variiert (vgl. oben).

Mit Hilfe von (14) können wir nun die Impulsänderung des Elektrons i berechnen:

$$\delta \mathfrak{p}_i = m \delta \mathfrak{v}_i + \frac{e^2}{c^2} \sum_{k \neq i} \frac{\delta \mathfrak{v}_k}{r_{ik}} = \delta \mathfrak{v}_i \left(m + \frac{e^2}{c^2} n \int \frac{d\tau}{r} f(r) \right)$$

$$= \delta \mathfrak{v}_i \left(m - \frac{4\pi n e^2}{c^2} \frac{e^2}{mc^2} \int_0^\infty dr\, e^{-\sqrt{4\pi n r_0} r} \right) = m \delta \mathfrak{v}_i (1 - \sqrt{4\pi n r_0^3}). \tag{15}$$

Die Masse des Elektrons wird also scheinbar vermindert um den relativen Betrag

$$\sqrt{4\pi n r_0^3} = \sqrt{4\pi} \left(\frac{r_0}{a} \right)^{3/2} \approx 3{,}5 \cdot \left(\frac{2{,}8 \cdot 10^{-13}}{2{,}8 \cdot 10^{-8}} \right)^{3/2} \approx 10^{-7}. \tag{15a}$$

D. h., die magnetischen Kräfte ändern die Beziehung zwischen Impulsänderung und Geschwindigkeitsänderung des einzelnen Elektrons um einen unmeßbar kleinen Betrag. Daher bleiben alle Formeln der gewöhnlichen Leitfähigkeitstheorie völlig in Kraft, die Bewegung des einzelnen Elektrons erfolgt unter dem Einfluß beliebiger äußerer Kräfte, z. B. elektrischer Felder, Stöße usw., genau wie wenn es keine magnetischen Kräfte von den anderen Elektronen erfahren würde. Dabei ist es gänzlich gleichgültig, ob diese anderen Elektronen in Ruhe oder in Bewegung sind, die „organisierte" gemeinsame Bewegung aller Elektronen ist in keiner Weise ausgezeichnet vor der ungeordneten, im Gegensatz zu Frenkels Annahme.

§ 3. Trägheit des Stromes (Selbstinduktion). Wenn nun auch die Bewegung des Einzelelektrons nicht beeinflußt wird, so haben die magnetischen Wechselwirkungen doch eine Konsequenz für den Gesamtstrom, die auf den ersten Blick erstaunlich ist. Berechnet man nämlich aus (14) die Summe der Geschwindigkeitsänderungen aller Elektronen außer dem i-ten, so findet man

$$\sum_{k \neq i} \delta \mathfrak{v}_k = \delta \mathfrak{v}_i \cdot 4\pi n \int r^2 \, \mathrm{d}r \, f(r) = -\delta \mathfrak{v}_i \cdot 4\pi n r_0 \int_0^\infty r \, \mathrm{d}r \, e^{-\sqrt{4\pi n r_0} r} = -\delta \mathfrak{v}_i. \quad (16)$$

Die Summe der Geschwindigkeiten *aller* Elektronen bleibt also ganz ungeändert, wenn man die Geschwindigkeit eines Elektrons ändert. Es sieht also so aus, als könnte man den Gesamtstrom durch äußere Kräfte überhaupt nicht ändern.

Dieses paradoxe Resultat wird allerdings dadurch vorgetäuscht, daß wir die Elektronen kontinuierlich verteilt angenommen, mit anderen Worten, 1 gegen die Anzahl N der Elektronen vernachlässigt haben. Wir müssen daher nunmehr eine adaequatere Methode benutzen.

Für den Impuls eines Elektrons sind nach (4 b) offenbar nicht die *Einzel*geschwindigkeiten der anderen Elektronen wesentlich, sondern nur deren Mittelwerte in größeren Volumenelementen. Wir kommen daher automatisch zu einer makroskopischen Betrachtungsweise. Der Impuls eines Elektrons i am Punkte $\mathfrak{r}$ ist

$$\mathfrak{p}_i = m \mathfrak{v}_i + \frac{e^2 n}{c^2} \int \frac{\bar{\mathfrak{v}}(\mathfrak{r}')}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \, \mathrm{d}\tau = m \mathfrak{v}_i + \frac{e}{c} \mathfrak{A}(\mathfrak{r}), \quad (17)$$

wo

$$\mathfrak{A}(\mathfrak{r}) = \frac{1}{c} \int \frac{J(\mathfrak{r}') \, \mathrm{d}\tau'}{|\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'|} \quad (18)$$

das Vektorpotential ist, welches die in sämtlichen Volumenelementen $\mathrm{d}\tau'$ des Metalls fließenden Ströme $J(\mathfrak{r}') = e n \bar{\mathfrak{v}}(\mathfrak{r}')$ nach der *klassischen* Elektrodynamik am Orte $\mathfrak{r}$ unseres Elektrons erzeugen. Ändert man nun irgendwie die Stromverteilung, so ist die Änderung des mechanischen Impulses $m\mathfrak{v}$ der Elektronen minimal[1]) gegen die des magnetischen Impulses $\frac{e}{c}\mathfrak{A}$. Demgemäß ist der Trägheitswiderstand, der einer Änderung des *Gesamtstromes* entgegengesetzt wird, zwar nicht unendlich, aber doch sehr groß gegen die

[1]) Der mechanische Impuls selbst ist, wie man leicht überschlägt, im allgemeinen von derselben Größenordnung wie der magnetische, weil die Eigengeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ der Elektronen groß ist gegen die mittlere Driftgeschwindigkeit $\bar{\mathfrak{v}}$.

mechanische Trägheit des Elektronengases. Man sieht weiter leicht ein, daß unsere „magnetische Trägheit" genau identisch ist mit der Selbstinduktion der klassischen Elektrodynamik.

Die magnetische Wechselwirkung der Elektronen hat daher nur die Konsequenz, die sich klassisch aus der Selbstinduktion ergibt, nämlich Verzögerung der Einstellung des stationären Zustandes, und zwar ergibt sich aus einer Überschlagsrechnung eine Verzögerung um den Faktor 10^9. Das, was in der Elektronentheorie der Metalle berechnet wird, ist aber der Strom im *stationären* Zustand. Dieser wird durch die Einstellgeschwindigkeit des stationären Zustandes überhaupt nicht beeinflußt und kann daher ohne Rücksicht auf die magnetische Elektronenwechselwirkung berechnet werden. Die Frenkelsche Theorie der Supraleitung wird dadurch hinfällig.

§ 4. Quantentheoretische Formulierung. Wir hatten zunächst vermutet, daß durch die Selbstinduktion vielleicht die Peierlsschen Umklappprozesse überflüssig werden könnten. Denn deren Berücksichtigung ist nach Peierls deshalb notwendig, weil die Zusammenstöße der Gitterwellen nicht imstande sind, das Gleichgewicht wieder herzustellen, das durch die Beschleunigung der Elektronen im elektrischen Feld zerstört wird. Da nun die Beschleunigung etwa 10 mal langsamer erfolgt als nach der elementaren Elektronengastheorie, könnte man annehmen, daß das Peierlssche Argument hinfällig wird. Um einzusehen, daß dies nicht der Fall ist, müssen wir genauer auf die Beeinflussung der Eigenwerte und Eigenfunktionen der Elektronen durch die magnetischen Wechselwirkungskräfte eingehen.

Die magnetische Wirkung der „übrigen" Elektronen auf eines kann ersetzt werden durch ein räumlich konstantes Vektorpotential $\mathfrak{A}$, welches nach der klassischen Elektrodynamik aus der makroskopischen Stromverteilung zu berechnen ist. Ist V das elektrostatische Potential des Metallgitters auf die Elektronen, so lautet die Schrödingergleichung

$$-\frac{1}{2m}\left(-i\hbar\,\mathrm{grad}-\frac{e}{c}\,\mathfrak{A}\right)^2\varphi+(E-V)\varphi=0. \tag{19}$$

Wir machen für die Eigenfunktion φ den Ansatz

$$\varphi=e^{i\frac{e}{\hbar c}(\mathfrak{A}\,\mathfrak{r})}\psi. \tag{20}$$

Dann gilt für ψ die gewöhnliche Schrödingergleichung ohne Vektorpotential

$$\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi+(E-V)\psi=0, \tag{19a}$$

deren Lösungen die üblichen Eigenfunktionen der Metallelektronen

$$\psi_{\mathfrak{k}} = e^{i(\mathfrak{k}\,\mathfrak{r})} \cdot u_{\mathfrak{k}}(\mathfrak{r}) \tag{21}$$

sind ($u_{\mathfrak{k}}$ = periodische Funktion mit der Gitterperiodizität). Die Eigenwerte bleiben völlig ungeändert.

Der einzige Effekt des Vektorpotentials ist also, daß die Eigenfunktionen mit dem (für alle Elektronen gleichen) Faktor $\exp\left[i\,\frac{e}{\hbar c}\,(\mathfrak{A}\mathfrak{r})\right]$ multipliziert werden. Wir können noch statt (20), (21) schreiben

$$\varphi = e^{i(\mathfrak{k}^*\mathfrak{r})}\, u_{\mathfrak{k}^*-\frac{e}{\hbar c}\mathfrak{A}}(\mathfrak{r}), \qquad \mathfrak{k}^* = \mathfrak{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathfrak{A}. \tag{20a}$$

Dann entspricht $\mathfrak{k}^*$ dem *Impuls* der klassischen Theorie, $\mathfrak{k}$ der Geschwindigkeit.

Der energetisch tiefste Zustand hat die Wellenzahl $\mathfrak{k} = 0$. Die Verteilungsfunktion der Elektronen hat, wenn sie durch $\mathfrak{k}$ ausgedrückt wird, genau die gleiche Form wie ohne Vektorpotential: Speziell bei $T = 0$ und verschwindendem elektrischen Strom sind die tiefsten Zustände besetzt, das sind z. B. bei einem eindimensionalen Modell die Zustände mit einer Wellenzahl k zwischen $-k_0$ und $+k_0$ (vgl. Figur). Betrachten wir dagegen $\mathfrak{k}^*$ als unabhängige Variable, so ist nicht $\mathfrak{k}^* = 0$ der tiefste Zustand, sondern $\mathfrak{k}^* = \frac{e}{\hbar c}\mathfrak{A}$, das Energiespektrum ist also sozusagen um einen konstanten Betrag $\frac{e}{\hbar c}\mathfrak{A}$ verschoben, in unserem eindimensionalen Fall sind die Zustände

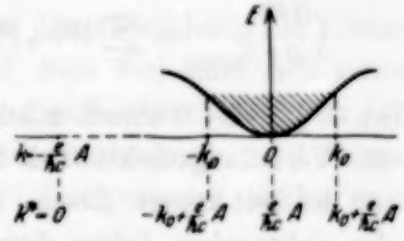


Fig. 1.

$$-k_0 + \frac{e}{\hbar c}A < k^* < k_0 + \frac{e}{\hbar c}A$$

besetzt. Um einen Überblick über die Größenordnung der „Verschiebung" des Energiespektrums zu geben, nehmen wir etwa an, die Stromstärke betrage 1 Amp., dann ist ungefähr

$$\mathfrak{A} = \frac{J}{q\,c}\,\frac{1}{r}\,V \approx 10\,\frac{J}{c} = 1 \text{ elst. Einh.}$$

(q Querschnitt, V Volumen des Leiters, Durchmesser $\ll$ Länge angenommen), also wird

$$\frac{e}{\hbar c}A = 1{,}5 \cdot 10^7\,\mathrm{cm}^{-1},$$

also von der gleichen Größenordnung wie der reziproke Atomabstand.

§ 5. Stationaritätsbedingung, Verteilungsfunktion, Umklappprozesse. Was geschieht nun, wenn ein Elektron (Nummer i) mit einer Gitterwelle (Wellenzahl q) zusammenstößt? Um die Interferenzbedingung abzuleiten, hat man offensichtlich von den Eigenfunktionen φ (20a) auszugehen und findet daher für die Wellenzahl des i-ten Elektrons nach dem Stoß

$$\mathfrak{k}_i^{*\prime} = \mathfrak{k}_i^* \pm \mathfrak{q}, \tag{22}$$

während die $\mathfrak{k}^*$'s aller übrigen Elektronen ungeändert bleiben. Das bedeutet — ähnlich wie in § 2 —, daß die „Geschwindigkeitswellenzahlen" aller am Stoß unbeteiligten Elektronen sich ändern müssen. Denn das Vektorpotential, welches das i-te Elektron auf die übrigen ausübt, ändert sich durch den Stoß. Indem wir mit $f^*(\mathfrak{k}^*)$ die als Funktion der $\mathfrak{k}^*$ geschriebene Verteilungsfunktion bezeichnen, erkennen wir also, daß die zeitliche Änderung von $f^*(\mathfrak{k}^*)$ unter dem Einfluß der Gitterstöße genau den gleichen Wert hat wie ohne Berücksichtigung der magnetischen Wechselwirkung, also

$$\left(\frac{\partial f^*}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = \sum_{\mathfrak{q}} W_{\mathfrak{k}^*\mathfrak{q}} f^*(\mathfrak{k}^* + \mathfrak{q})\,(1 - f^*(\mathfrak{k}^*))\,(N(\mathfrak{q}) + 1) - \cdots, \tag{23}$$

wo $W_{\mathfrak{k}^*\mathfrak{q}}$ die Wahrscheinlichkeit eines Stoßes angibt, daß dagegen $f(\mathfrak{k})$ (die Verteilungsfunktion als Funktion von $\mathfrak{k}$ geschrieben) sich viel langsamer mit der Zeit ändert. Ebenso ist auch die Änderung von $\mathfrak{k}^*$ unter dem Einfluß des elektrischen Feldes durch den „normalen" Wert gegeben, da $\mathfrak{k}^*$ den Impuls vertritt:

$$\frac{\mathrm{d}\,\mathfrak{k}^*}{\mathrm{d}\,t} = \frac{eF}{\hbar} \quad \text{oder auch} \quad \left(\frac{\partial f^*}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = -\frac{eF}{\hbar}\frac{\partial f^*}{\partial \mathfrak{k}^*}. \tag{24}$$

Die Stationaritätsbedingung lautet nun

$$\frac{\mathrm{d}\,f^*}{\mathrm{d}\,t} = \left(\frac{\partial f^*}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} + \left(\frac{\partial f^*}{\partial t}\right)_{\text{Stöße}} = 0.$$

Hier können wir nun von f^* zu f übergehen, da ja definitionsgemäß

$$f^*\left(\mathfrak{k} + \frac{e}{\hbar c}\mathfrak{A}\right) = f(\mathfrak{k}) \tag{25}$$

ist. Man erkennt dann unmittelbar, daß die Stationaritätsgleichung genau dieselbe Form erhält wie ohne magnetische Kräfte. Die Änderung von $f(\mathfrak{k})$ durch Stöße und durch das Feld wird eben im gleichen Verhältnis verlangsamt. Da auch Energie und Geschwindigkeit genau wie sonst von $\mathfrak{k}$ abhängen, bleibt auch die Lösung der Stationaritätsgleichung und der elektrische Strom ungeändert.

Wir wenden uns schließlich den Peierlsschen Umklappprozessen zu. Nach unseren Überlegungen bleibt bei „normalen" Gitterstößen die Summe

$$K = \sum f^*(\mathfrak{k}^*)\,\mathfrak{k}^* + \sum N(\mathfrak{q})\,\mathfrak{q}, \tag{26}$$

(Gesamtwellenzahl) ungeändert, nicht etwa

$$K' = \sum f(\mathfrak{k})\,\mathfrak{k} + \sum N(\mathfrak{q})\,\mathfrak{q}.$$

Dies ist der Grund dafür, daß die Peierlssche Überlegung, die wir am Anfang von § 4 angezweifelt haben, doch zu Recht bestehen bleibt. Unter dem Einfluß des elektrischen Feldes wächst nämlich $\mathfrak{k}^*$ (der Impuls!) genau so rasch wie ohne magnetische Wechselwirkung (während $\mathfrak{k}$, d. h. die Geschwindigkeit, nur sehr langsam wächst!), es ist also

$$\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_{\text{Feld}} = \frac{eF}{\hbar}\sum f^*(\mathfrak{k}^*) = \frac{eFn}{\hbar}. \tag{27}$$

Dieses Anwachsen muß, wenn keine Umklappprozesse vorkommen, durch Zusammenstöße der Gitterwellen untereinander zerstört werden. Die Anzahl dieser Zusammenstöße ist proportional der Abweichung der Gitterwellen vom statistischen Gleichgewicht, und diese berechnet sich genau wie ohne Magnetkräfte aus der Abweichung der Verteilungsfunktion $f(\mathfrak{k})$ von der Fermifunktion f_0, weil die Stationaritätsgleichung, in $f(\mathfrak{k})$ und $N(\mathfrak{q})$ geschrieben, ja ungeändert bleibt. Infolgedessen bleibt auch $\left(\frac{\partial K}{\partial t}\right)_{\text{Gitterstöße}}$ ungeändert, die Peierlssche Argumentation, daß die Gitterstöße allein bei tiefen Temperaturen das Gleichgewicht nicht herbeiführen können, bleibt also in voller Gültigkeit.

Zur Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle.

Von **Wolfgang Kroll** in Leipzig.

(Eingegangen am 1. August 1933.)

Der Druckeffekt der elektrischen Leitfähigkeit wird nach der Blochschen Theorie behandelt. Dabei zeigt sich, daß der Effekt richtig wiedergegeben wird, wenn man als Potential eines Gitterpunktes das Fermische setzt.

Nachdem durch Bloch und Peierls gezeigt worden ist, daß eine modellmäßige Berechnung der freien Weglänge der Elektronen ohne spezielle Annahmen über das Potential die beobachtete Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit liefert, scheint es interessant zu untersuchen, ob die Theorie nähere Angaben über das Potential liefern kann. Ein Effekt, der uns die gewünschte Auskunft geben könnte, ist die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom äußeren Druck. Wir wollen uns daher in dieser Arbeit mit dem Druckeffekt der Leitfähigkeit beschäftigen. Es wird sich zeigen, daß die Annahme eines Fermischen Potentials die Druckabhängigkeit des elektrischen Widerstandes gut liefert. Die Rechnung wurde für den einfachen Fall durchgeführt, daß das Potential nur vom Druck abhängt, soweit es von der Gitterkonstante abhängt. Gute Übereinstimmung mit den Messungen von Bridgman[1]) ist daher nur zu erwarten, wenn die Kompressibilität klein ist.

Die Blochsche Theorie der elektrischen Leitfähigkeit liefert für den Widerstand den Ausdruck:

$$w = \frac{3\pi^2 h^3 k T}{16 m e^2 d a^6 c^2 E_0^3} \int_0^{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{a}} |F_{kk'}|^2 \, |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|^3 \, d\,|\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|,$$

worin

$$F_{kk'} = \int V e^{2\pi i (\mathfrak{k} - \mathfrak{k}', \mathfrak{r})} \, \mathrm{d}\,\mathfrak{r},$$

c die Schallgeschwindigkeit, E_0 die Energie der Fermiabfallstelle, d die Dichte, a die Gitterkonstante und Θ die Debyetemperatur. V ist das Potential

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **52**, 573, 1917; **56**, 61, 1921; **60**, 385, 1925; **64**, 75, 1929.

eines isolierten Gitterpunktes. Wir machen die Annahme, daß wir für V das Fermische Potential setzen dürfen

$$V = \frac{Z e^2}{\mu} \frac{\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)}{\frac{r}{\mu}}, \quad \mu = \frac{0{,}4676}{Z^{1/3}} \, 10^{-8} \text{ cm}.$$

Wir erhalten so:

$$F_{kk'} = 2\pi \frac{Z e^2}{\mu} \int \frac{\varphi\left(\frac{r}{\mu}\right)}{\frac{r}{\mu}} e^{2\pi i |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'| r \cos\vartheta} r^2 \sin\vartheta \, \mathrm{d}\vartheta \, \mathrm{d}r$$

$$= \frac{2\pi Z e^2}{\pi |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|} \int_0^\infty \varphi\left(\frac{r}{\mu}\right) \sin 2\pi |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'| r \, \mathrm{d}r$$

$$= \frac{4\pi Z e^2}{u} \mu^2 \int_0^\infty \varphi(x) \sin u x \, \mathrm{d}x,$$

wenn man die Abkürzungen einführt:

$$x = \frac{r}{\mu}, \quad u = 2\pi\mu |\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'|.$$

Durch partielle Integration folgt dann:

$$F_{kk'} = \frac{4\pi Z e^2 \mu^2}{u^2} [1 - \Phi(u)], \text{ worin } \Phi(u) = \frac{1}{u} \int_0^\infty \frac{\varphi^{3/2}(x)}{x^{1/2}} \sin u x \, \mathrm{d}x.$$

Man hat dabei zu beachten, daß für $\varphi(x)$ die Fermische Differentialgleichung gilt:

$$\frac{\mathrm{d}^2 \varphi}{\mathrm{d}x^2} = \frac{\varphi^{3/2}(x)}{x^{1/2}}.$$

Die Amplitude des an einem Fermischen Potential gestreuten Elektronenstrahles[1]) ist proportional

$$\frac{1}{u^2} [1 - \Phi(u)], \text{ wobei } u = 4\pi \frac{\mu}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}.$$

[1]) N. F. Mott, Leipziger Vorträge 1930, S. 42.

λ ist die de Broglie sche Wellenlänge und ϑ der Streuwinkel. Da der Widerstand durch die Streuung der Elektronen an den Gitterpunkten, für die wir das Fermische Potential angenommen haben, zustande kommt, ist es verständlich, daß in unserer Rechnung dieselbe Funktion auftritt.

$\Phi(u)$ wurde von Debye berechnet und ist bei Bewilogua[1]) tabuliert. Es wird nun:

$$\int_0^{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{a}} |F_{kk'}|^2\,|\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'|^3\,d\,|\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'| = 16\pi^2 e^4 \mu^4 Z^2 \int_0^{\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\frac{1}{a}} \frac{[1-\Phi(u)]^2}{u^4}\,|\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'|^3\,d\,|\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'|$$

$$= \frac{e^4 Z^2}{\pi^2} \int_0^{2\pi\frac{\mu}{a}\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}} \frac{[1-\Phi(u)]^2}{u}\,\mathrm{d}u, \text{ da } u = 2\pi\mu\,|\mathfrak{k}-\mathfrak{k}'|.$$

Mit der Abkürzung

$$J(t) = \int_0^t \frac{[1-\Phi(u)]^2}{u}\,\mathrm{d}u$$

folgt dann:

$$w = \frac{2^{11/3}\pi^{4/3} Z^2 e^2 m^2}{3^{1/3} h\,\mathrm{d}\,a^2 z k^2 \Theta^2} k\,T\,J\left(\frac{6^{1/3}\pi^{2/3}}{a}\mu\right),$$

wobei z die Anzahl der freien Elektronen im Atom ist. Wir betrachten das Widerstandsverhältnis:

$$\frac{w}{w_0} = \frac{J(t)\,d_0^2 a_0^2 \Theta_0^2}{J(t_0)\,d^2 a^2 \Theta^2} = \frac{J(t)\,\varkappa f^{2/3}(\sigma)}{J(t_0)\,\varkappa_0 f^{2/3}(\sigma_0)}. \tag{1}$$

Hierin ist $\varkappa$ die Kompressibilität, σ die Poissonzahl und

$$f(\sigma) = 2\left(\frac{2}{3}\frac{1+\sigma}{1-2\sigma}\right)^{3/2} + \left(\frac{1+\sigma}{1-2\sigma}\right)^{3/2}.$$

Leider ist über die Druckabhängigkeit von σ nichts bekannt. Um zu quantitativen Aussagen über das Potential kommen zu können, wird man auf die Kenntnis von σ als Funktion des Druckes nicht verzichten können. Es wird sich aber zeigen, daß man schon eine recht gute Übereinstimmung mit dem Experiment erhält, wenn man σ als druckunabhängig ansieht.

---

[1]) L. Bewilogua, Phys. ZS. **32**, 740, 1931.

Die Formel (1) kann dann die beobachteten, sehr verschiedenartigen Erscheinungen erklären. Die Messungen von Bridgman[1]) haben ergeben, daß der Widerstand im allgemeinen mit wachsendem Druck abnimmt. Bei Li nimmt der Widerstand aber mit wachsendem Druck zu und bei Cs erreicht der Widerstand nach anfänglichem Abfall ein Minimum, um dann anzusteigen. Der Druckeffekt scheint nach dem experimentellen Befunde also eine Überlagerung zweier entgegengesetzt wirkender Einflüsse zu sein. Formel (1) stellt aber eine solche Überlagerung dar. $\varkappa/\varkappa_0$ nimmt mit wachsendem Druck ab und $\frac{J(t)}{J(t_0)}$ nimmt mit wachsendem Druck zu, da t mit dem Druck wächst.

Vernachlässigt man die Druckabhängigkeit von σ, so sind alle Größen, die in (1) eingehen, bekannt und man kann das Widerstandsverhältnis ohne irgendeine noch willkürlich wählbare Konstante ausrechnen. $\varkappa$ ist als Funktion des Druckes gemessen[2]). $J(t)$ wurde in dem Bereich $0 \leqq t \leqq 0{,}6$ erhalten, indem die bei Bewilogua[3]) angegebenen Werte von $\Phi(u)$ in diesem Bereich durch eine Interpolationsfunktion dargestellt wurden. Es ergab sich:

$$J(t) = 3{,}095\,t^4 - 23{,}499\,t^6 + 107{,}000\,t^8 - 312{,}050\,t^{10} + 600{,}112\,t^{12} - 697{,}467\,t^{14} + 357{,}025\,t^{16}.$$

Der Vergleich mit dem Experiment zeigt in den Fällen, für die die gemachten Voraussetzungen zutreffen, eine gute Übereinstimmung. Bei den Alkalien ist wegen der großen Kompressibilitäten und der hohen Drucke die Übereinstimmung recht schlecht. Immerhin erhalten wir bei Li die Widerstandszunahme bei dem kleinsten bei Bridgman angegebenen Druck noch in leidlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

$\frac{w_0 - w}{w_0}$

Druck in $\frac{kg}{cm^2}$	Au		Ag		Li	
	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
0	0	0	0	0	0	0
2 000	0,0058	0,0067	0,0067	0,0080	— 0,0045	— 0,0082
4 000	0,0118	0,0130	0,0134	0,0156	— 0,0094	— 0,0192
6 000	0,0176	0,0190	0,0205	0,0229	— 0,0129	— 0,0327
8 000	0,0241	0,0250	0,0271	0,0299	— 0,0155	— 0,0489
10 000	0,0294	0,0309	0,0331	0,0368	— 0,0171	— 0,0678
12 000	0,0354	0,0368	0,0410	0,0438	— 0,0176	— 0,0892

[1]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **52**, 573, 1917; **56**, 61, 1921; **60**, 385, 1925; **64**, 75, 1929.

[2]) P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **58**, 166, 1923.

[3]) L. Bewilogua, Phys. ZS. **32**, 740, 1931.

Bei den Stoffen mit relativ kleiner Kompressibilität dürften die Abweichungen auf die Druckabhängigkeit von σ zurückzuführen sein, während bei den Alkalien mit den hohen Kompressibilitäten die Annahme, daß das Potential nur vom Druck abhängt, soweit es von der Gitterkonstante abhängt, die Diskrepanz verursachen dürfte. Bei genügend kleinen Drucken scheint die Annahme des Fermischen Potentials, das empirische Material richtig wiederzugeben.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Heisenberg zu danken, für viele wertvolle Ratschläge und anregende Diskussionen. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft möchte ich für die Gewährung eines Stipendiums danken, das mir den Aufenthalt in Leipzig ermöglichte.

Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. III.

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

(Eingegangen am 19. Juni 1933.)

Der Einfluß einer Wärmeströmung J_Z nach der z-Richtung auf die Brownsche Bewegung wird gastheoretisch untersucht. Dabei wird gezeigt, daß ein Glied von der zweiten Potenz der Wärmeströmung in dieser Beeinflussung die wesentlichste Rolle spielt. Dieser Einfluß macht nur dann eine beobachtbare Größe aus, wenn sich ein Körperteilchen in einem verdünnten Gase bewegt. In der vorliegenden Abhandlung möchte ich die Frage Sittes in seiner Bemerkung zu meiner ersten Arbeit ausführlich kritisieren.

In den früheren Abhandlungen[1]) habe ich den Einfluß einer an der Teilchenoberfläche radial gerichteten Wärmeströmung J_r auf die Brownsche Bewegung gastheoretisch untersucht. Im folgenden möchte ich den Fall einer Wärmeströmung J_Z nach der z-Richtung diskutieren. Bei der Behandlung des Problems wähle ich dieselbe Methode wie früher, aber um die Frage Sittes[2]), ob die Zeilingersche Methode auf ein solches Problem angewandt werden kann, ausführlicher[3]) zu kritisieren, muß ich hier die Behandlungsweise kurz wiederholen.

Befindet sich ein frei bewegliches kugelförmiges Teilchen von der Masse M, dem Radius R_1 und der Geschwindigkeit[4]) C mit den Komponenten U, V, W in einem Gas, das in zwei parallelen Wänden verschiedener Temperaturen eingeschlossen ist und sich in einem stationären Zustand befindet, so wird die mittlere Gesamtänderung von W in einer kleinen Zeit τ, welche durch die vollkommen elastische Reflexion aller auf die Kugel fallenden Moleküle hervorgebracht wird, nach folgendem Integral berechnet[5]):

$$\bar{\Delta}_Z = -2\frac{\mu}{M}\tau R_1^2 \int_0^{\infty} \mathrm{d}c \int_{\pi/2}^{\pi} \mathrm{d}\theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\Phi \int_0^{\pi} \mathrm{d}\Theta \int_0^{2\pi} \mathrm{d}\Phi\,(C_R - c\cdot\cos\theta)^2 \cdot c^2 \cdot f(c, \Theta, \theta, \Phi)\sin\theta\cdot\sin\Theta\cdot\cos\Theta, \quad (1)$$

[1]) M. Satô, Mitteilung I, ZS. f. Phys. **80**, 822, 1933; II, ebenda **83**, 412, 1933.

[2]) K. Sitte, ZS. f. Phys. **83**, 266, 1933.

[3]) M. Satô, Entgegnung auf die Bemerkung K. Sittes usw., ZS. f. Phys. im Druck.

[4]) C ist nichts anders als die Teilchengeschwindigkeit der thermischen Bewegung, die gegen die Gasmolekulargeschwindigkeit sehr klein ist.

[5]) M. Satô, Mitteilung I, S. 822. Bei der vollkommen elastischen Reflexion der Moleküle findet keine Drehung statt.

wo

$$f(c,\Theta,\theta,\Phi) = A e^{-hc^2}\left\{1 - c\cdot\cos\gamma(\alpha+\beta c^2) + \frac{c^2}{2!}\cos^2\gamma(\alpha+\beta c^2)^2\right\},^{1)} \quad (2)$$

$$\cos\gamma = \cos\Theta\cdot\cos\theta - \sin\Theta\cdot\sin\theta\cdot\cos\Phi,$$

$$C_R = U\sin\Theta\cdot\cos\Phi + V\sin\Theta\cdot\sin\Phi + W\cos\Theta,$$

$$\alpha = \frac{4J_Z}{A\mu}\sqrt{\frac{h^7}{\pi^3}},\ \beta = -\frac{8}{5}\frac{J_Z}{A\mu}\sqrt{\frac{h^9}{\pi^3}},$$

$$A = \nu\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}},\quad h = \frac{\mu}{2kT}, \quad (3)$$

ν die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, μ die Masse eines Moleküls, k die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, J_Z die z-Komponente der Wärmeströmung und C die Radialkomponente der Teilchengeschwindigkeit sind.

Bei seiner Bemerkung machte Sitte[2]) für die Konstante A einen Ansatz:

$$A = \nu\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}\left(1 - \frac{\mu\cdot J_Z^2}{5\,\nu^2 k^3 T^3}\right). \quad (3')$$

Aber nach meiner Meinung ist dieser Ansatz unrichtig; für die E. Einsteinsche Verteilungsfunktion muß $A = \nu\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}$ sein, wie Einstein selbst bewiesen hat[3]).

Integrieren wir (1) mit (2), so bekommen wir:

$$\bar{\Delta}_Z \doteqdot -\frac{16}{15}\frac{R_1^2}{M}\tau\sqrt{\frac{\pi\cdot\mu}{2kT}}J_Z$$
$$-\frac{8\pi}{3}\frac{\mu}{M}\nu\tau R_1^2\sqrt{\frac{2kT}{\pi\cdot\mu}}\left\{1 + \frac{52}{125}\frac{\mu\cdot J_Z^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right\}W,\quad J_Z < 0. \quad (4)$$

Dies erste Glied, das von der ersten Potenz der Wärmeströmung abhängig ist, ist bekanntlich der Wert von $\bar{\Delta}_Z$ für $W = 0$. Für dies Glied folgt eine Beziehung:

$$(\bar{\Delta}_Z)_{W=0} = \pm\frac{16}{15}\frac{R_1^2}{M}\tau\sqrt{\frac{\pi\cdot\mu}{2kT}}J_Z,\quad J_Z \gtrless 0. \quad (5)$$

Bei der gastheoretischen Berechnung der Brownschen Bewegung ist es zweckmäßig, zu untersuchen, in welchem Maße die unregelmäßigen Mole-

[1]) Dies spricht die den Wärmestromeffekt nach der negativen z-Richtung enthaltende Verteilungsfunktion aus.

[2]) K. Sitte, l. c. Gleichung (2).

[3]) E. Einstein, Ann. d. Phys. **69**, 251, Gleichung (38), 1922.

kularstöße die Teilchengeschwindigkeit beeinflussen, wenn sich dies Teilchen in einem Gase befindet und in die thermische Bewegung gebracht ist. Dabei soll $(\overline{\Delta}_Z)_{W=0}$ außer Betracht bleiben. Also muß das notwendige und hinreichende Glied von $\overline{\Delta}_Z$ für die Brownsche Bewegung

$$\overline{\Delta}_Z \doteq -\frac{8\pi}{3}\frac{\mu}{M}\nu\tau R_1^2\sqrt{\frac{2kT}{\pi\cdot\mu}}\left\{1+\frac{52}{125}\cdot\frac{\mu\cdot J_Z^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right\}W \tag{6}$$

sein, oder

$$\left.\begin{aligned}\overline{\Delta}_Z &\doteq -\frac{\tau}{M\cdot B}\cdot W,\\ B &= B'\left(1-\frac{52}{125}\cdot\frac{\mu\cdot J_Z^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right),\\ B' &= \frac{3}{8\sqrt{2\pi\mu kT}\,\nu R_1^2}.\end{aligned}\right\} \tag{7}$$

B ist die Beweglichkeit. Setzt man z. B. (4) in die Fokker-Plancksche Differentialgleichung, die in der gastheoretischen Berechnung die wesentlichste Rolle spielt[1]) und dadurch die Einsteinsche Formel für die Brownsche Bewegung in der eleganten Form ergibt, ein, so kann man leicht erkennen, daß ein Glied von der ersten Potenz der Wärmeströmung in diese Bewegung eingeht; d. h. das mittlere Verschiebungsquadrat verändert sich entsprechend dem Vorzeichen von J_Z. Dies ist ja physikalisch sinnlos.

Sitte[2]) zeigte für $(\overline{\Delta}_Z)_{W=0}$ einen Ausdruck:

$$(\overline{\Delta}_Z)_{W=0} = -\frac{32\pi^2}{15}\cdot\frac{kT}{\nu\mu M}\tau R_1^2 J_Z, \tag{8}$$

dessen Dimension mit der der Geschwindigkeit nicht übereinstimmt. Er sagte, daß (8) die Existenz einer Strömung des Teilchens zeigt, wie sie zu erwarten war. Aber natürlich kommt die Existenz dieser Strömung nicht in die Brownsche Bewegung. Vielleicht beruht (8) auf einem Rechenfehler. Multipliziert man z. B. (8) mit (3), so bekommt man (5). Aber nach der Sitteschen Behauptung (3′) müßte man hierbei seine Normierungskonstante

$$A = \nu\sqrt{\frac{h^3}{\pi^3}}\left(1-\frac{\mu\cdot J_Z^2}{5\,\nu^2 k^3 T^3}\right)$$

benutzen. Warum verschwindet dabei ein Glied von der zweiten Potenz der Wärmeströmung?

---

[1]) F. Zeilinger, Ann. d. Phys. **75**, 410, 1924.

[2]) K. Sitte, l. c. Nach Sitte ist der Faktor 16/15, aber er muß 32/15 sein. Ich diskutiere das Manuskript Sittes, das von ihm vor kurzem freundlich eingesandt wurde.

Er sagt[1]) ferner, daß die Formel (1) nur dann richtig sei, wenn $U = V = W = 0$ ist. Seine Behauptung stammt daher, daß die Integration von (1) nicht nur ein Zusatzglied, das mit W proportional ist, sondern auch solche mit U^2, V^2, W^2 ergibt. Aber man überzeugt sich leicht, daß die Glieder mit U^2, V^2, W^2 gegen das mit W vernachlässigt werden können, wenn man sich erinnert, daß U, V, W die Komponenten der Teilchengeschwindigkeit C der thermischen Bewegung sind. Also ist es selbstverständlich, daß die Zeilingersche Methode auch auf dies Problem anwendbar ist.

Nun wollen wir zum Hauptargument zurückkehren. Um die endgültige Formel möglichst schnell zu gewinnen, gehen wir nicht auf die Einzelheiten der Berechnung ein.

Das mittlere Quadrat der Änderung von W wird nach folgendem Integral berechnet[2]):

$$\overline{\Delta}_Z^2 = 4\frac{\mu^2}{M^2}\tau R_1^2 \int (C_R - c\cdot\cos\theta)^3 \cos^2\Theta\cdot\sin\Theta\cdot\sin\theta \cdot c^2\cdot f(c,\Theta,\theta,\Phi)\,\mathrm{d}c\cdot\mathrm{d}\theta\cdot\mathrm{d}\Phi\cdot\mathrm{d}\Theta\cdot\mathrm{d}\Phi. \quad (9)$$

Durch Ausführung der Integration bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta}_Z^2 &= \frac{\tau}{M^2}Q, \\ Q &= Q'\left\{1+\frac{7}{5}\frac{\mu\cdot J_Z^2}{\nu^2 k^3 T^3}\right\}, \\ Q' &= \frac{8\pi}{3}\frac{\mu^2}{M^2}\nu\tau R_1^2\sqrt{\frac{8k^3T^3}{\pi\cdot\mu^3}}. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Q bedeutet das mittlere Quadrat der Änderung des Impulses in der Zeiteinheit.

Aus oben berechneten Werten können wir leicht das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit und das mittlere Verschiebungsquadrat für hinreichend große Werte der Zeit t ableiten, so daß

$$\overline{W}^2 = \frac{Q\cdot B}{2M}, \quad (11)$$

$$\overline{\Delta}^2 = Q\cdot B^2\cdot t \quad (12)$$

herauskommen[3]). Multiplizieren wir Q mit B, so haben wir:

$$\left.\begin{aligned} Q\cdot B &= 2PkT, \\ P &= 1+\frac{123}{125}\frac{\mu\cdot J_Z^2}{\nu^2 k^3 T^3}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

[1]) K. Sitte, l. c.
[2]) M. Satô, Mitteilung I, S. 823.
[3]) M. Satô, ebenda.

Aus (11) und (13) bekommen wir eine Gleichung:

$$\overline{W}^2 = P\frac{kT}{M}, \tag{14}$$

welche das Äquipartitionstheorem ausspricht. *Das Äquipartitionstheorem besteht daher nicht mehr in der normalen Form.*

Mit Rücksicht auf (13) bekommen wir aus (12):

$$\overline{\Delta}^2 = 2PBkT \cdot t \tag{15}$$

oder wegen (7) und (13):

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta}^2 &= \overline{\Delta}_0^2 \left\{1 + \frac{25}{44}\frac{m^3 \cdot J_Z^2}{\varrho^2 R^3 T^3}\right\}, \\ \overline{\Delta}_0^2 &= 2B'\frac{R}{N}T \cdot t, \quad J_Z = -l\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

R ist die Gaskonstante, N die Avogadrosche Zahl, ϱ die Dichte, m das Molekulargewicht und l die Wärmeleitfähigkeit.

Dies ist nichts anderes als die das Zusatzglied vom Wärmestromeffekt nach der z-Richtung enthaltende Formel für die Brownsche Bewegung. Aus (16) kann man ja erkennen, daß *die Brownsche Bewegung von dem Vorzeichen von J_Z unabhängig ist.* Da die Temperatur des Gases von Ort zu Ort verschieden ist, so verändert sich dementsprechend das mittlere Verschiebungsquadrat. Zur Auswertung des Zusatzgliedes wählen wir einen Ort von der Temperatur 17° C aus.

1. *Wasserstoff* (760 mm, $l = 4 \cdot 10^{-4}$ cal/Grad cm sec, $\partial T/\partial z = 10$ Grad pro cm):

$$\frac{25}{44}\frac{m^3 \cdot J_Z^2}{\varrho^2 R^3 T^3} = 1{,}33 \cdot 10^{-14}.$$

2. *Stickstoff* (760 mm, $l = 5{,}3 \cdot 10^{-5}$ cal/Grad cm sec, $\partial T/\partial z = 10$ Grad pro cm):

$$\frac{25}{44} \cdot \frac{m^3 \cdot J_Z^2}{\varrho^2 R^3 T^3} = 4{,}0 \cdot 10^{-13}.$$

Wenden wir diese Formel auf Wasser ($l = 1{,}4 \cdot 10^{-3}$ cal/Grad cm sec, 17° C) an, so bekommen wir bei demselben Temperaturgradienten:

$$\frac{25}{44}\frac{m^3 \cdot J_Z^2}{\varrho^2 R^3 T^3} = 8{,}3 \cdot 10^{-17}.$$

Die Zahlenwerte sind gegen 1 so klein, daß wir diese Einflüsse durch Experiment nicht bestimmen können. *Der Wärmestrom beeinflußt daher nicht die Brownsche Bewegung eines Teilchens, welches sich in einem Gase von normalem Druck oder in einem flüssigen Körper bewegt.*

3. *Quecksilberdampf* (Dichte $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ g/cm^3, $l = 1{,}85 \cdot 10^{-5}$ cal pro Grad cm sec, $\partial T/\partial z = 10$ Grad/cm, 17° C):

$$\frac{25}{44} \frac{m^3 \cdot J_z^2}{\varrho^2 R^3 T^3} = 0{,}06.$$

Setzen wir dies in (16) ein, so haben wir ein Verhältnis der mittleren Verschiebungsquadrate:

$$\overline{\Delta}_0^2 : \overline{\Delta}^2 = 100 : 106.$$

Das mittlere Verschiebungsquadrat wird hierbei um 6% vergrößert. Die Messung dieser Vergrößerung halten wir für möglich.

Zusammenfassung. Die Vergrößerung der Brownschen translatorischen Bewegung durch einen Wärmestrom nach der z-Richtung wurde gastheoretisch untersucht. Dabei wurde die Frage Sittes ausführlich besprochen. Es ergab sich das Resultat, daß ein Glied von der zweiten Potenz der Wärmeströmung in dieser Beeinflussung die wesentlichste Rolle spielt. Der Einfluß macht nicht eine beobachtbare Größe aus, wenn sich ein Körperteilchen in einem Gase von normalem Druck oder in einem flüssigen Körper bewegt. Für ein verdünntes Gas wurde eine Vergrößerung des mittleren Verschiebungsquadrates ausgerechnet.

Zwar beruht diese Behandlungsweise auf einer etwas komplizierten Methode, aber bei der gastheoretischen Berechnung ist das unvermeidbar. Wir wollen vielmehr diese Theorie mehr und mehr entwickeln.

Über das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Resonanzlinien des Silbers.

Von **A. Filippov** und **I. Islamov** in Leningrad.

(Eingegangen am 26. Juni 1933.)

Mittels der Hakenmethode wurde die anomale Dispersion neben dem Dublett $5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2,\,3/2}$ des Silbers untersucht. Das Verhältnis der Oszillatorenstärken f der Dublettkomponenten ist zu $2{,}03 \pm 0{,}06$ bestimmt.

Das Verhältnis der Oszillatorenstärken f der Komponenten der ersten Hauptseriendublette der Alkalien wurde mehrmals gemessen. Die genauesten Werte wurden nach der Dispersions- und Magnetorotationsmethode erhalten. In der Tabelle 1 werden die Verhältnisse der Oszillatorenstärken f der Komponenten der ersten Dublette zusammengestellt. Die Messungen wurden mittels der erwähnten Methoden durchgeführt.

Tabelle 1.

Element	Verhältnis der f-Werte	Methode	Name des Beobachters und Zeit der Veröffentlichung
Na	1,98	Dispersion	Roschdestwensky, 1912[1])
	2,03	Magnetorotation	Ladenburg und Minkowski, 1921[2])
K	1,98	Dispersion	Roschdestwensky, 1921[3])
	2,00	Dispersion	Prokofjew, 1927[4])
	1,98	Magnetorotation	Weiler, 1929[5])
Rb	2,01	Dispersion	Roschdestwensky, 1921[3])
Cs	2,05	Dispersion	Roschdestwensky, 1921[3])

Der mögliche Fehler der in der Tabelle enthaltenen Zahlen übersteigt nicht 5%. Es ist aus der Tabelle zu ersehen, daß das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Komponenten der ersten Dublette der Hauptserien der Alkalien innerhalb der Fehlergrenzen gleich 2 ist. Dies Ergebnis stimmt mit der Regel von Burger und Dorgelo[6]) und mit den Aussagen der Theorie von Fermi[7]) überein. Wie die Versuche von Sambursky[8])

[1]) D. Roschdestwensky, Ann. d. Phys. **39**, 307, 1912.
[2]) R. Ladenburg u. R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.
[3]) D. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Heft 13, 1921.
[4]) W. Prokofjew, Trans. Opt. Inst. Leningrad **3**, Heft 25, 1924.
[5]) J. Weiler, Ann. d. Phys. **1**, 361, 1929.
[6]) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **23**, 258, 1924.
[7]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **59**, 680, 1930.
[8]) S. Sambursky, ZS. f. Phys. **49**, 731, 1928.

gezeigt haben, ist das Verhältnis der f-Werte für das Funkendublett $6\,^2S_{1/2} - 6^2\,P_{1/2,3/2}$ des Bariums auch gleich 2.

Unseres Wissens wurde bisher das Verhältnis der f-Werte der Dublette der Hauptserien von Silber, Kupfer und Gold noch nicht bestimmt.

Zweck dieser Arbeit ist, das Verhältnis der f-Werte des Dubletts $5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2,3/2}$ ($\lambda = 3384,\ 3281$ Å) des Silbers zu messen. Die Anordnung zur Messung war die zur Untersuchung der Alkalien benutzte; sie ist anderenorts beschrieben[1]). Ein Schiffchen mit Silber wurde in ein Quarzrohr eingeführt. Dieses befand sich im Strahlengange eines mit planparallelen Flußspatplatten versehenen Interferometers. Das Rohr wurde mittels eines Heraeusschen Ofens geheizt. Zur Erhaltung genügenden Dampfdruckes war es notwendig, das Rohr recht stark zu erwärmen, trotz der verhältnismäßig starken Flüchtigkeit des Silbers im Vergleich mit Kupfer und Gold. Die Messungen wurden im Temperaturbereich 950 bis 1100° ausgeführt. Die Interferenzstreifen wurden auf den Spalt eines Schmidt & Haenschschen Spektrographen abgebildet. Ungefähr 50 Aufnahmen wurden gemacht. Davon wurden 38 für die Messungen verwendet und mittels eines Zeiss-Abbeschen Komparators ausgemessen. Als Mittelwert für das Verhältnis der Oszillatorenstärken ergibt sich:

$$\frac{f_{5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{3/2}}}{f_{5\,^2S_{1/2} - 5\,^2P_{1/2}}} = 2{,}03 \pm 0{,}06.$$

Wenn man die bekannte Beziehung zwischen f und der Wahrscheinlichkeit A des spontanen Überganges

$$f_{ik} = A_{ki}\frac{g_k}{g_i}\frac{\tau_{ki}}{8}, \qquad \tau_{ki} = \frac{8\,m\,c^3}{8\,\pi^2\,e^2\,\nu_{ki}^2}\ ^2)$$

benutzt, so erhält man für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten der Resonanzlinien des Silbers

$$\frac{A_{3281}}{A_{3384}} = 1{,}08 \pm 0{,}03.$$

Das Verhältnis der f-Werte des ersten Dubletts der Hauptserie des Silbers ist innerhalb der Fehlergrenzen 2. Diese Zahl ist mit der Theorie von Fermi im Einklang.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, 1932.

---

[1]) A. Filippov, ZS. f. Phys. **69**, 526, 1931; Trans. Opt. Inst. Leningrad **8**, Heft 85, 1932.

[2]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1928.

Die Absorption der durchdringenden Strahlung in Wasser und die Analyse der Absorptionsfunktion.

Von **Walter Kramer** in Stuttgart.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1933.)

Im ersten Teil der Arbeit werden die 1929 durchgeführten Absorptionsmessungen der Höhenstrahlung im Wasser des Alpsees beschrieben. Anschließend erfolgt die Aufstellung der Absorptionsfunktion. Im zweiten Teile wird die Analyse der gesamten unter Hinzunahme der Messungen von E. Regener am Bodensee bis in 230 m Wassertiefe reichenden Absorptionsfunktion nach einer neuen Methode durchgeführt. Es zeigt sich, daß eine vollständige Zerlegung der Absorptionsfunktion in einfacher Weise nur mit Hilfe einer Funktion durchzuführen ist, die neben der allseitig einfallenden Primärstrahlung noch die Streustrahlung berücksichtigt. Die Analyse ergibt vier Komponenten, deren Summe die gemessene Funktion im ganzen Bereiche von 1,8 bis 230 m Wassertiefe innerhalb der gemessenen Fehlergrenzen darstellt. Ein Kriterium für die Richtigkeit dieser Darstellung wird in dem Verlauf des scheinbaren Absorptionskoeffizienten gefunden. Ferner wird aus dem Ionisationsstrom die Zahl der Impulse berechnet und in guter Übereinstimmung mit den Zahlen gefunden, die von E. Regener mit dem Zählrohr im Bodensee 1931 festgestellt wurden. Zum Schlusse folgt eine Aufstellung der Energiewerte und Wellenlängen der Komponenten, die sich auf Grund der von O. Klein und Y. Nishina gegebenen Theorie der Wellenstreuung an freien Elektronen ergeben.

Neuere Absorptionsmessungen der durchdringenden Strahlung in Wasser haben R. A. Millikan und G. H. Cameron[1]) 1928 und später, E. Regener[2]) 1928 und später, E. Steinke[3]) 1929 und J. M. Benade[4]) 1931 gemacht. Vergleicht man die gemessenen Absorptionskurven dieser Autoren, so zeigt sich, daß sie voneinander abweichen. Die Ursache dieser Diskrepanz ist sicher nur zum geringsten Teil in Meßfehlern zu suchen, sondern in der Bestimmung der Restionisation, deren Größe bis jetzt leider nur indirekt angebbar ist, und in der Breitenabhängigkeit der Strahlung, außerdem sind die verwendeten Ionisationskammern sehr verschieden in bezug auf geometrische Form, Wandmaterial, Art und Dichte des Gasinhaltes. Das Auftreten systematischer Abweichungen erfordert daher

[1]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **31**, 921, 1928; **37**, 235, 1931.

[2]) E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929; ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932.

[3]) E. Steinke, ZS. f. Phys. **58**, 183, 1929.

[4]) J. M. Benade, Phys. Rev. **42**, 290, 1932. Die dort S. 296 eingezeichnete Absorptionskurve von E. Regener ist vollkommen falsch wiedergegeben.

jedenfalls unabhängig davon, wie sich die Verschiedenheit der Resultate erklären wird, daß eine Absorptionsfunktion mit einem einzigen Apparat durchgemessen werden muß, um analysiert werden zu können.

Die Untersuchung der Absorption im Bodensee 1928 durch E. Regener[1]) war wegen des dort herrschenden Wellenganges nur in den Wassertiefen von 30 bis 230 m unter voller Ausnutzung der Instrumentempfindlichkeit möglich. Um die Absorptionsfunktion in Wasser bis zur Wasseroberfläche zu vervollständigen, wurde dieser Teil im März 1929 im Alpsee bei Immenstadt im Allgäu von der *Eisdecke* aus gemessen. Die so gewonnene von der Wasseroberfläche bis 230 m Tiefe reichende Absorptionsfunktion wurde dann einer eingehenden Analyse unterzogen.

1. Ort und Ausführung der Messungen. Der bei Immenstadt im Bayrischen Allgäu in 47°34′ geogr. Breite und in 725 m Meereshöhe gelegene Alpsee ist begrenzt im Westen und Südosten vom gleich hohen Tal, im Norden von niedrigen Bergen bis 150 m, im Süden vom Immenstadter und Gschwender Horn, die bis 700 m über den Seespiegel ansteigen. Durch Tiefenlotung wurde im östlichen Teil des Sees auf einem Gebiet von 1 km² eine mittlere Tiefe von 21 m und eine größte Tiefe von 23 m festgestellt. Die Stelle, an der die Messungen vorgenommen wurden, liegt in der Mitte eines etwa 0,8 km² großen, gleich tiefen Gebietes. Der geringe Zufluß des Sees bestand während der Zeit, in der gearbeitet wurde, nur aus Schneeschmelzwasser. Das ganze Allgäu trug zur Zeit der Untersuchung eine Schneedecke von 1 bis 2 m. Die Dicke der Eisdecke des Sees war im Mittel 80 cm. Die Temperatur des Seewassers betrug direkt unter dem Eise 0,6°, in 1 m Tiefe 1,6°, in 3 m 2,1°, von 3 bis 22 m Tiefe nahm sie gleichmäßig bis 3,8° zu, sie änderte sich während der Messungen höchstens um 1° und nur in der Nähe der Oberfläche.

Es wurde die schon von E. Regener[1]) ausführlich beschriebene selbstregistrierende Ionisationskammer benutzt, jedoch in horizontaler Lage, bei der in geringen Wassertiefen die absorbierende Wasserschicht besser definiert ist. Zum Versenken des Instrumentes wurde eine Öffnung von 2 m² Fläche in die Eisdecke des Sees gesägt, über dem Loche wurde auf Dielen das Holzgestell, an dem die Winde und das Drahtseil befestigt waren, aufgestellt. Die Versenktiefe wurde durch ein besonderes Meßkabel auf 1 cm genau bestimmt. Gleichzeitig mit den Messungen im See wurde der Barometerstand registriert und die Temperatur des Wassers in der Tiefenlage der Ionisationskammer gemessen.

---

[1]) E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929; ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932.

Das Instrument wurde im allgemeinen jeden Tag zweimal in andere Wassertiefen versenkt, und zwar bei Nacht in größere Wassertiefen, bei Tage in geringere Tiefen, dadurch konnte wegen der größeren Registrierdauer über Nacht der Elektrometerfaden über den ganzen benötigten Spannungsbereich registrieren. Die größte für die Aufstellung der Absorptionsfunktion herangezogene Wassertiefe im Alpsee betrug 19,24 m, die Entfernung vom Seeboden betrug noch 1,5 m.

2. *Die Meßapparatur und ihre Eichung.* Die Füllung der Ionisationskammer mit Kohlensäure hatte eine Dichte von 0,0683 g/cm³, dieselbe wie am Bodensee im Jahre 1928. Der Druck der Kohlensäurefüllung lag bei den tiefsten Meßtemperaturen immer noch 15 Atm. unterhalb des Sättigungsdruckes.

Die Spannungseichung des Elektrometers wurde in horizontaler und vertikaler Lage des Instrumentes vor und nach den Messungen mit dem Kompensationsapparat bei den Meßtemperaturen in Stuttgart ausgeführt, und am Alpsee mit einem zuverlässigen Voltmeter geprüft. Die Eichkurve des Elektrometers (Spannung in Funktion des Ausschlages) ist fast linear. Die Voltempfindlichkeit beträgt im Mittel 0,29 mm/Volt auf der Photoplatte. Die Genauigkeit, mit der eine Spannung auf Grund der Eichungen mit dem Kompensationsapparat und der Ausmessung mittels Meßmikroskopes bestimmt werden kann, beträgt $\pm$ 0,02 Volt. Die Photoplatte lieferte die Stellung des Elektrometerfadens im Bereich von 110 bis 420 Volt. Für die Bestimmung der Ionisationsgröße (Volt pro $^1/_3$ Stunde) wurde nur der Spannungsbereich von 250 bis 400 Volt ausgewertet. Die Temperaturabhängigkeit der Spannungseichung des Elektrometers und der Ionisationsgröße wurde nicht bestimmt, da das Temperaturintervall der Messungen (von + 0,6 bis + 3,8° C) klein war. Die Druckabhängigkeit der Ionisation wurde ebenfalls nicht bestimmt.

Die elektrostatische Kapazität von Ionisationskammer und Elektrometer betrug 17,1 $\pm$ 0,2 cm bei einer Dichte von 0,0683 g/cm³ der CO_2-Füllung der Ionisationskammer.

Die Abbildung des Elektrometerfadens durch die Kontaktuhr geschah jede Drittelstunde. Die Kontaktdauer der Uhr zur Beleuchtung des Elektrometerfadens betrug 6 sec, gleich 0,5 % einer Drittelstunde. Die Gangabweichungen der Kontaktuhr betrugen zwischen 0 und 19° weniger als 0,1 %.

Der Fallbügelbarograph wurde unter Berücksichtigung der Höhendifferenz mit dem Normalbarometer der Meteorologischen Station in Oberstdorf im Allgäu verglichen. Die Empfindlichkeit desselben betrug

1 mm Hg gleich 1 mm auf dem Registrierstreifen. Der Barometerstand unterlag nur langsamen, über Tage dauernden Schwankungen von einigen Millimeter Hg, da fast immer Hochdrucklage herrschte. Ein Barometereffekt trat daher nicht auf, was besonders günstig für diese Art von Messungen ist.

3. Die Berechnung der Ionisationsgröße und der Absorptionswassertiefe. In jeder Meßtiefe wurde eine Platte aufgenommen, die in dem für die Auswertung benutzten Spannungsbereich von 250 bis 400 Volt je nach der Versenktiefe 9 bis 56 Einzelwerte der Ionisationsgröße in Volt/$^1/_3$ Std. lieferte. Die Einzelwerte der Ionisationsgröße in Volt/$^1/_3$ Std. zeigen im Bereich von 250 bis 400 Volt keine merkliche Spannungsabhängigkeit, sie

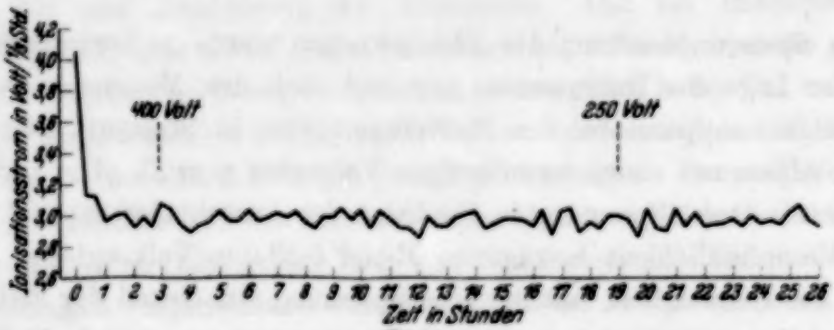


Fig. 1.

Einzelwerte der Registrierung in 17,24 m Wassertiefe, Äquivalentwassertiefe 26,85 m. 5. bis 6. März 1929. Platte 14.

unterliegen nur zeitlichen Schwankungen. Als Beispiel sind die Einzelwerte der Registrierung in 17,3 m Wassertiefe in Fig. 1 in Funktion der Zeit dargestellt.

Durch Mittelbildung wurde aus diesen Werten die mittlere Ionisationsgröße für jede Wassertiefe errechnet. Die für eine Analyse der Absorptionsfunktion notwendige gesamte Absorptionswassertiefe oder das Wasseräquivalent der gesamten (von Beginn der Atmosphäre an) durchsetzten Materie setzt sich zusammen aus der direkt gemessenen Wassertiefe bis zur Oberfläche der Ionisationskammer, sowie dem Wasseräquivalent der Stahlwand des Ionisationsgefäßes und demjenigen der Atmosphäre. Das Wasseräquivalent der Stahlwandung wurde aus bekannten Daten zu 10,2 cm berechnet. Ferner wurde für jede Messung für die zum Durchlaufen der Spannungen von 400 bis 250 Volt benötigte Zeit der mittlere Barometerstand aus der Registrierung desselben bestimmt und das Wasseräquivalent der Atmosphäre berechnet, wobei 760 mm Hg gleich 11,3 m Wasser gesetzt wurde.

4. Die Kontrollmessungen. Zur Kontrolle der Konstanz der Apparatur wurden die Messungen in zwei Tiefen nach etwa 14 Tagen wiederholt. Sie ergaben folgende Werte:

Datum 1929	Platten Nr.	Versenktiefe m	Äquivalentwassertiefe m	Ionisationsstrom in Volt/1/2 Std.
7. März	16	5,22	14,85	6,521
19. „	36	5,24	14,83	6,524
3. „	12	13,24	22,78	3,703
20. „	39	13,24	22,84	3,692

Platte 16 und 36 stimmen auf weniger als 0,1 % überein, die Werte der Platten 12 und 39 liegen genau auf der Absorptionskurve. Der Vergleich zwischen aufrechtstehender und liegender Ionisationskammer lieferte die Werte:

Datum 1929	Platten Nr.	Versenktiefe m	Äquivalentwassertiefe m	Ionisationsstrom in Volt/1/2 Std.
7. März	16	5,22	14,85	6,521
8. „	17	5,22	(14,83)	6,450

Der Unterschied beträgt etwa 1 %, wenn die Versenktiefe bei aufrechtstehendem Instrument (Platte 17) bis zur Mitte der Ionisationskammer gerechnet wird. Leider ist es nicht möglich, das Wasseräquivalent des Elektrometerkopfes mit der hier nötigen Genauigkeit anzugeben.

5. Die gemessene Absorptionsfunktion. Die für die Aufstellung der Absorptionsfunktion benutzten Meßwerte zeigt Tabelle 1. In ihr sind auch die für die Analyse der Absorptionsfunktion herangezogenen, von E. Regener[1]) am Bodensee 1928 gemessenen Werte von 32 m Wassertiefe ab aufgeführt. Die Ionisationsgröße wurde für eine Drittelstunde und für die Kapazität von 17,1 cm elektrostatisch umgerechnet. Bei den Versuchen im Bodensee besaß das Instrument eine Kapazität von 18,3 cm (anderes Elektrometersystem). Die Tabelle enthält ferner die Ionisationsgröße in Ionen pro Kubikzentimeter und Sekunde in Normalluft, berechnet unter Zuhilfenahme des von P. Pfundt[2]) gemessenen Faktors 10,2 für das Verhältnis der Ionisation in Kohlensäure von der Dichte 0,0683 zu der bei einer Dichte von 0,00198. Der am Alpsee gemessene Teil der Absorptionskurve

[1]) E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929; ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932.
[2]) P. Pfundt, Dissertation 1933, im Erscheinen.

ist in Fig. 2 und die für die Analyse benutzte vollständige Kurve in Fig. 3 dargestellt.

Tabelle 1.

Tabelle der Mittelwerte des Ionisationsstromes für jede Meßtiefe.

Platten Nr.	Versenktiefe im See m	Mittlerer Barometerstand mm Hg	Wasseräquivalent von Beginn der Atmosphäre m	Ionisationsstrom mit Restionisation in Volt/1/2 Std.	Ionisationsstrom ohne Restionisation in Volt/1/2 Std.	Anzahl der gebildeten Ionen pro cm³ und sec in Normalluft ohne Restionisation
21	—	700,2	9,62	15,07	14,79	2,82
22	—	704,3	9,67	14,76	14,48	2,76
32	0,18	706,6	9,78	13,94	13,66	2,60
30	0,62	706,0	10,21	12,00	11,72	2,23
29	1,18	706,4	10,78	10,37	10,09	1,92
31	1,73	706,7	11,33	9,281	9,000	1,71
26	2,24	705,3	11,82	8,750	8,469	1,61
18	2,74	705,4	12,32	8,205	7,924	1,51
33	3,24	706,8	12,84	7,711	7,430	1,42
19	3,72	704,8	13,30	7,445	7,164	1,36
34	4,17	705,5	13,76	7,115	6,834	1,30
16	5,22	708,5	14,85	6,521	6,240	1,19
36	5,24	705,5	14,83	6,524	6,243	1,19
35	7,21	705,6	16,80	5,530	5,249	1,00
24	8,29	706,6	17,89	5,092	4,811	0,916
38	9,26	706,3	18,86	4,748	4,467	0,851
25	10,24	707,1	19,85	4,422	4,141	0,789
37	11,24	706,9	20,84	4,170	3,889	0,741
27	12,25	705,9	21,84	3,904	3,623	0,690
12	13,24	701,9	22,78	3,703	3,422	0,652
39	13,24	706,8	22,84	3,692	3,411	0,649
28	14,32	704,9	23,90	3,445	3,164	0,603
13	15,24	706,5	24,84	3,299	3,018	0,575
14	17,24	707,1	26,85	2,969	2,688	0,512
15	19,24	706,2	28,84	2,643	2,362	0,450
	32,4	721,7	42,2	1,547	1,266	0,241
	40,9	728,6	50,8	1,161	0,880	0,168
	78,6	722,9	88,4	0,590	0,309	0,0589
	105,2	720,0	115,0	0,469	0,188	0,0358
	153,5	718,3	163,3	0,3573	0,0758	0,0144
	173,6	722,0	183,4	0,3326	0,0511	0,00973
	230,8	717,4	240,6	0,2972	0,0157	0,00299
				Restionisation:	0,282	0,0537

6. Die Restionisation und die Radioaktivität des Seewassers. Die gemessene Absorptionsfunktion setzt sich zusammen aus dem von der durchdringenden Strahlung und dem von der radioaktiven Luftstrahlung herrührenden tiefenabhängigen Teile und der Restionisation. Die radioaktive Luftstrahlung wird schon in ganz geringer Wassertiefe vollkommen absorbiert.

Die Restionisation setzt sich aus mehreren Teilen zusammen: a) Aus der Ionisation, die entsteht durch den Gehalt an radioaktiver Substanz des Materials der Ionisationskammer und des Gasinhaltes der Ionisationskammer sowie des Elektrometergehäuses. Dieser Teil ist im

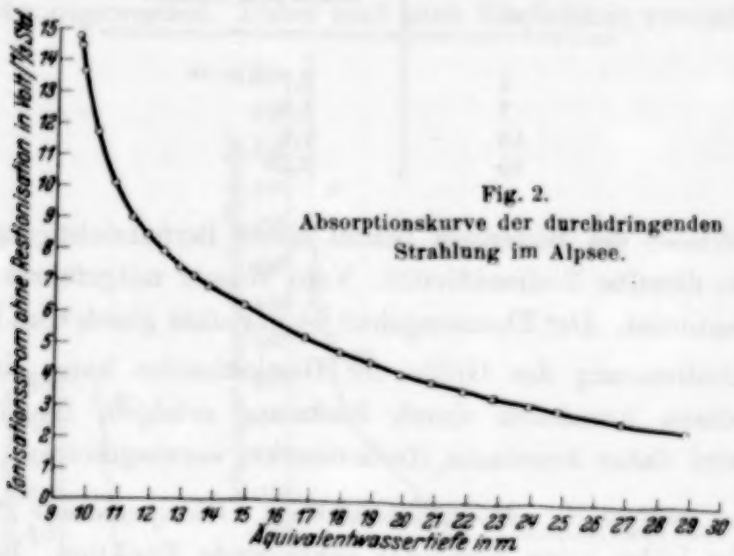


Fig. 2.
Absorptionskurve der durchdringenden Strahlung im Alpsee.

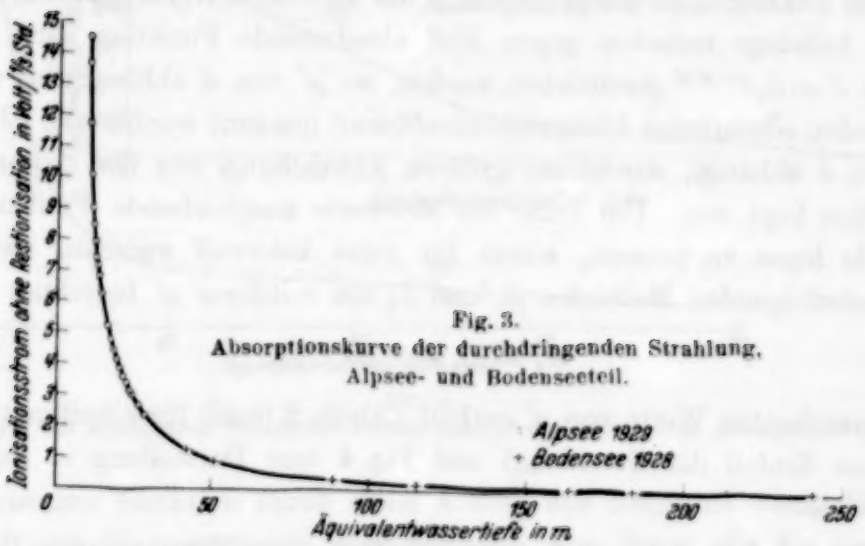


Fig. 3.
Absorptionskurve der durchdringenden Strahlung, Alpsee- und Bodenseeteil.

Gleichgewichtszustande zeitunabhängig. b) Aus dem Isolationsstrom über und durch den Bernstein, der aber vernachlässigbar klein ist, und dem Polarisationsstrom des Bernsteins. Seine Abhängigkeit von Zeit und Spannung sowie der Größe des Ionisationsstromes ist sehr kompliziert und nicht ohne weiteres abschätzbar. c) Aus der Ionisation durch die Radioaktivität des die Ionisationskammer umgebenden bzw. umfließenden

Wassers. Die von E. Schmid[1]) durchgeführte Untersuchung der Radioaktivität des aus verschiedenen Tiefen entnommenen Alpseewassers ergab mit einer Genauigkeit von $\pm 100\%$:

Wassertiefe m	Gehalt in g Ra/Liter
1	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$
7	1,5
13	1,4
19	0,25

Das Wasser des Bodensees besitzt unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit dieselbe Radioaktivität. Vom Wasser mitgeführte Emanation ist nicht bestimmt. Der Thoriumgehalt ist ungefähr gleich dem Urângehalt.

Die Bestimmung der Größe der Restionisation kann bis jetzt nur unter gewissen Annahmen durch Rechnung erfolgen, für die folgende Analyse wird daher konstante Restionisation vorausgesetzt.

7. Die Analyse der Absorptionsfunktion. Die gemessene Absorptionsfunktion ist leider keine elementar abklingende Funktion. Bei exponentiellem Abklingen ($J = J_0 e^{-\mu d}$) ist μ der konstante Absorptionskoeffizient. Jede beliebige monoton gegen Null abnehmende Funktion kann in der Form $J = J_0 e^{-\mu' d}$ geschrieben werden, wo μ' von d abhängig ist und im folgenden scheinbarer Absorptionskoeffizient genannt werden soll. Je mehr μ' von d abhängt, eine desto größere Abweichung von der Exponentialfunktion liegt vor. Um keine die Meßwerte ausgleichende Funktion zugrunde legen zu müssen, wurde für jedes Intervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Meßtiefen d_1 und d_2 ein mittleres μ' berechnet aus

$$J_2 = J_1 e^{-\mu'(d_2 - d_1)}.$$

Die errechneten Werte von μ' enthält Tabelle 2 (auch für allseitigen gleichstarken Einfall der Strahlung) und Fig. 4 eine Darstellung in Funktion der Tiefe.

Der scheinbare Absorptionskoeffizient μ' weist Werte zwischen 0,36 m^{-1} H_2O in 10 m und 0,019 m^{-1} H_2O in 212 m Äquivalentwassertiefe auf, sein Verlauf zeigt in den Tiefen von 12,5 m, 30 m und 95 m Knicke und zwischen diesen angenähert linearen Verlauf, ab 100 m ist μ' fast konstant, die Absorptionsfunktion ist also von da ab näherungsweise durch eine e-Funktion mit dem Absorptionskoeffizienten 0,019 $m^{-1}H_2O$ darstellbar. Siehe auch

[1]) E. Schmid, Diplomarbeit Stuttgart 1931.

E. Regener[1]). Das Aussehen der μ'-Funktion weist zwingend darauf hin, daß die gemessene Funktion nicht einheitlich gedeutet werden kann. Es besteht also keine Hoffnung, die Absorptionskurve durch eine einzige Funktion, die die Absorption irgend einer einheitlichen Strahlung angibt, darzustellen, denn es ist bis jetzt keine der gemessenen Funktion ähnliche Absorptionsfunktion bekanntgeworden. Daher muß nach Möglichkeit versucht werden,

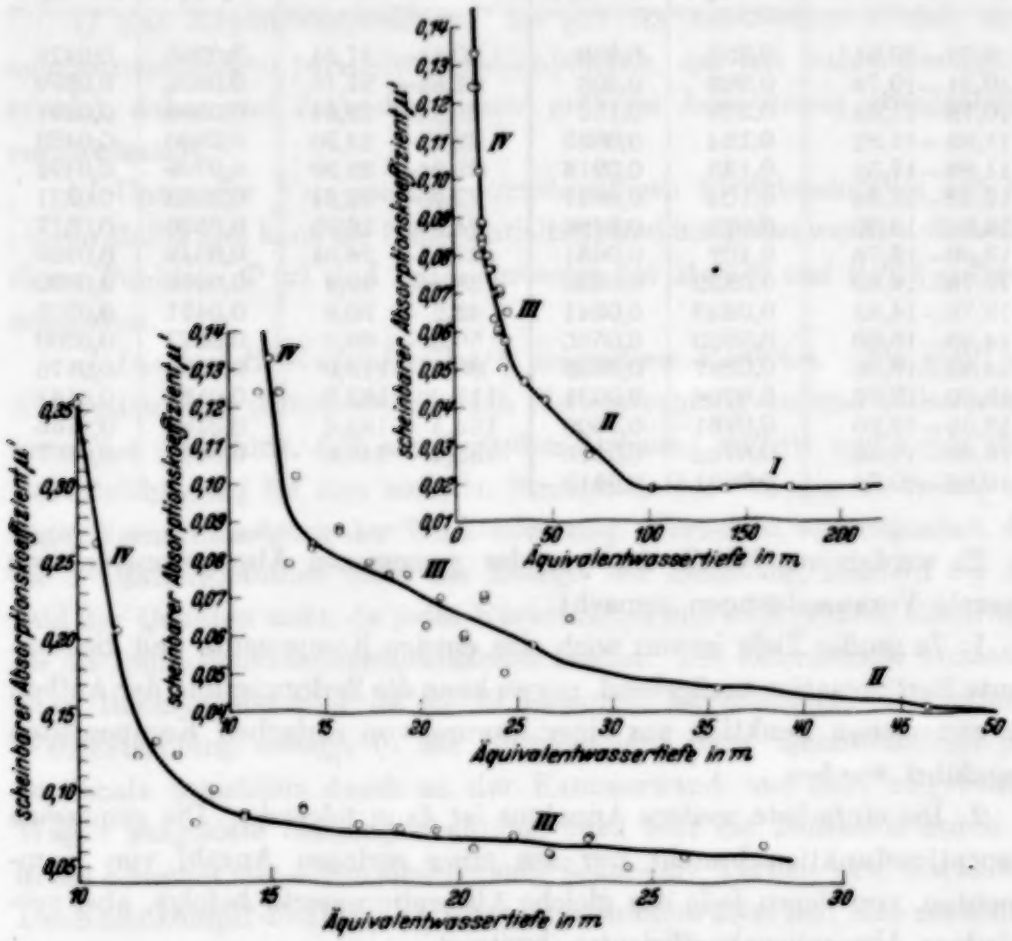


Fig. 4.

Der Verlauf des scheinbaren Absorptionskoeffizienten μ' der gemessenen Absorptionsfunktion.

die gemessene Funktion durch einen Aufbau aus möglichst wenig Einzelbestandteilen (Komponenten) wiederzugeben, von denen alle die gleichen einfachen Eigenschaften besitzen und nur in einer in der Funktion auftretenden Konstanten sich unterscheiden. Das Verhalten einer Einzelkomponente in bezug auf die Absorption wird mathematisch durch die im folgenden mit „Elementarfunktionen" bezeichneten Funktionen dargestellt.

[1]) E. Regener, Naturwissensch. 17, 183, 1929; ZS. f. Phys. 74, 433, 1932.

Tabelle 2.

Der scheinbare Absorptionskoeffizient μ' der gemessenen Absorptionsfunktion für senkrechten und halbseitigen Einfall.

Wasseräquivalent von Beginn der Atmosphäre m	μ' für senkrechten Einfall $m^{-1} H_2O$	μ' für halbseitigen Einfall $m^{-1} H_2O$	Wasseräquivalent von Beginn der Atmosphäre m	μ' für senkrechten Einfall $m^{-1} H_2O$	μ' für halbseitigen Einfall $m^{-1} H_2O$
9,78—10,21	0,355	0,289	20,84— 21,84	0,0705	0,0479
10,21—10,78	0,263	0,206	21,84— 22,78	0,0604	0,0399
10,78—11,33	0,207	0,155	21,84— 22,84	0,0599	0,0397
11,33—11,82	0,124	0,0833	22,78— 23,90	0,0696	0,0483
11,82—12,32	0,133	0,0918	22,84— 23,90	0,0709	0,0492
12,32—12,84	0,124	0,0847	23,90— 24,84	0,0502	0,0321
12,84—13,30	0,079	0,0486	24,84— 26,85	0,0576	0,0517
13,30—13,76	0,102	0,0681	26,85— 28,84	0,0649	0,0328
13,76—14,85	0,0832	0,0533	28,84— 42,2	0,0466	0,0330
13,76—14,83	0,0843	0,0541	42,2 — 50,8	0,0421	0,0305
14,83—16,80	0,0880	0,0565	50,8 — 88,4	0,0277	0,0200
14,85—16,80	0,0887	0,0569	88,4 —115,0	0,0186	0,0176
16,80—17,89	0,0796	0,0531	115,0 —163,3	0,0184	0,0141
17,89—18,86	0,0761	0,0509	163,3 —183,4	0,0188	0,0155
18,86—19,85	0,0762	0,0516	183,4 —240,6	0,0189	0,0157
19,85—20,84	0,0631	0,0413			

Es werden nun für die Analyse der gemessenen Absorptionsfunktion folgende Voraussetzungen gemacht:

1. In großer Tiefe ist nur noch eine einzige Komponente und die konstante Restionisation maßgebend, nur so kann die Zerlegung und der Aufbau der gemessenen Funktion aus einer Summe von einfachen Komponenten ausgeführt werden.

2. Die einfachste weitere Annahme ist dann folgende: Die gemessene Absorptionsfunktion besteht nur aus einer geringen Anzahl von Komponenten, von denen jede das gleiche Absorptionsgesetz befolgt, aber verschiedene Absorptionskoeffizienten besitzen.

3. Die in der Ionisationskammer gemessene Ionisationsgröße ist in den verwendeten Grenzen proportional der Intensität der Strahlung.

Ergeben sich verschiedene einfache Zerlegungsmöglichkeiten, so gibt es bis jetzt kein überzeugendes Kriterium, zwischen diesen zu entscheiden.

8. Die Arten der Strahlung und die Elementarfunktionen. Aus den vorliegenden Messungen klar zu entscheiden, ob bei der durchdringenden Strahlung primär Korpuskeln oder Photonen einfallen, ist leider nicht zu erhoffen, da der Verlauf der bisher diskutierten Absorptionsfunktionen für sehr harte Korpuskular- und Wellenstrahlung nicht sehr stark voneinander differiert, allerdings liegen über ein Absorptionsgesetz sehr harter β-Strahlung

auch nur Ansätze vor [vgl. Heisenberg[1])]. Dagegen liegen idealisierte Absorptionsgesetze für Wellenstrahlung in brauchbarer Form vor. Es bleibt also vorerst für die Analyse nur die Annahme einer primären Wellenstrahlung übrig, im folgenden werden zwei Elementarfunktionen unter der Annahme senkrechten und allseitigen Einfalles der Primärstrahlung diskutiert.

a) Die Exponentialfunktion. Sie gilt für senkrechten Einfall eines monochromatischen parallelen Strahlenbündels, das nur wahre Absorption erleidet, dabei sind Sekundärprozesse größerer Ausdehnung grundsätzlich vernachlässigt.

b) Unter der Voraussetzung gleichmäßigen Strahleneinfalles aus der oberen Halbkugel kann die Exponentialfunktion integriert werden. Tabellen dieser Funktion $\Phi(x)$ sind unter anderem bei Meyer und Schweidler[2]) angegeben.

c) Die von H. Kulenkampff[3]) angegebene Funktion. Sie stellt die Absorption einer primär einfallenden Wellenstrahlung dar und ist berechnet unter der Annahme, daß nur Compton-Streuung eintritt und unter ihrer Berücksichtigung bis zum neunten Streugliede bei einseitigem Einfall und unter Vernachlässigung der Winkelstreuung. Ferner ist vorausgesetzt, daß die Ionisationskammer nicht die Energie der Strahlung, sondern die Anzahl der Quanten mißt, da jedes Rückstoßelektron eine größere Reichweite als die Ionisationskammerdimensionen besitzt. Die differentielle Ionisation eines Rückstoßelektrons ist zu 40 Ionen/cm angenommen. Die primäre Wellenstrahlung erzeugt in der Kammer eine ihrer Quantenmenge proportionale Ionisation durch an der Kammerwand und dem umgebenden Wasser ausgelöste Sekundärstrahlung, dazu tritt die Ionisation durch die in die Kammer von außen eindringende Sekundär-, Tertiär- usw. -Strahlung. Die Kulenkampff-Funktion als Elementarfunktion setzt sich also zusammen aus der Exponentialfunktion der auslösenden Primärstrahlung (der im folgenden benutzte Parameter μ der Kulenkampff-Funktion ist der Absorptionskoeffizient dieser Primärstrahlung) und den Funktionen der gestreuten Sekundärstrahlungen, soweit sie von merklichem Einfluß sind.

Die Funktion kann bei sehr großem μd (> 15) durch eine e-Funktion angenähert werden. Im Bereich von $\mu d = 10$ bis 15 ist bei ihrer Annäherung durch eine e-Funktion der Absorptionskoeffizient dieser e-Funktion 1,7% kleiner als der Absorptionskoeffizient der Kulenkampff-Primärstrahlung.

---

[1]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.
[2]) St. Meyer u. E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., 1927, S. 625.
[3]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 561, 1929.

d) Die unter *c)* genannte Elementarfunktion wurde vom Verfasser für allseitig gleichstarken Einfall der Strahlung über die Halbkugel punktweise integriert. Diese Funktion ist bei sehr großem μd (> 15) näherungsweise durch eine für allseitigen Einfall integrierte *e*-Funktion darstellbar. Im Bereich von $\mu d = 10$ bis 15 ist bei ihrer Annäherung durch eine *e*-Funktion der Absorptionskoeffizient dieser *e*-Funktion 3% höher als der Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung.

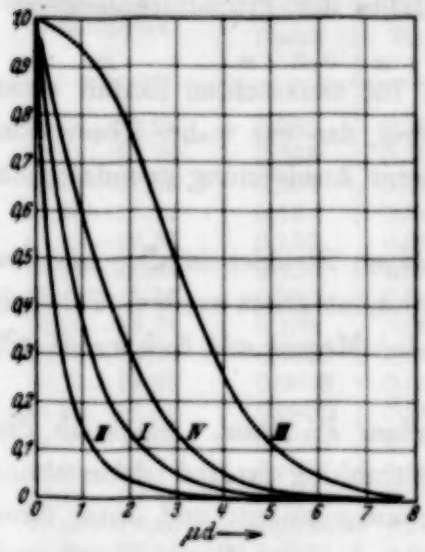


Fig. 5.
Die Elementarfunktionen.
I und II Exponentialfunktion,
III und IV Kulenkampff-Funktion,
I und III für einseitigen Einfall,
II und IV für halbseitig gleichstarken Einfall.

Sämtliche Funktionen sind in Fig. 5 in Funktion von μd aufgetragen. Die Zahlenwerte der Funktionen unter *c)* und *d)* enthält Tabelle 3.

9. Die Methode der Analyse. Die Analyse mit jeder der genannten Elementarfunktionen wird nun folgendermaßen vorgenommen: Die gemessene Funktion wird an ihrem Ende durch eine Elementarfunktion ersetzt, indem man diese durch zwei am Ende der Absorptionsfunktion geeignet gewählte Meßpunkte legt und sie in deren Nähe unter Änderung der Restionisation und zur Bestimmung derselben sich möglichst der gemessenen Kurve anschmiegen läßt.

Die Werte der Komponenten, die den nach Abzug der ersten Komponente übrigbleibenden Rest der gemessenen Funktion darstellen, werden am Orte der zur Bestimmung der ersten Komponente dienenden Punkte vernachlässigt. Die nächste Komponente wird dann aus zwei weiteren Meßpunkten, die nicht zu nahe dem Ende der Restfunktion liegen, bestimmt. So wird weiter verfahren, bis die gemessene Funktion in Komponenten zerlegt ist.

Mathematisch gesprochen besteht die Aufgabe jedesmal in folgendem: Es seien zwei gemessene Intensitäten J_1 und J_2 in den Tiefen d_1 und d_2 gegeben. Gesucht ist der Absorptionskoeffizient μ der zugrunde liegenden Elementarfunktion. Es müssen zu diesem Zweck zwei Werte der Elementarfunktion gesucht werden, bei denen das Verhältnis $J_1 : J_2$ und $\mu d_1 : \mu d_2$ dasselbe ist wie für die gemessenen Werte. Man erhält so das μd für die

gemessenen Werte und da die Tiefe d bekannt ist, den Absorptionskoeffizient μ.

Tabelle 3.

Zahlenwerte der von Kulenkampff angegebenen Elementarfunktion für einseitigen Einfall (I) und für allseitig gleichstarken Einfall (II).

I für einseitigen Einfall		II für allseitigen Einfall	
μd	J	μd	J
0	0	0	0
0,1	0,995	0,1	0,958
0,3	0,986	0,3	0,857
0,5	0,975	0,5	0,778
0,8	0,955	0,8	0,666
1,0	0,940	1,0	0,593
1,3	0,903	1,3	0,491
1,5	0,871 6	1,5	0,433
1,8	0,810	1,8	0,351
2,0	0,762	2,0	0,302 2
2,5	0,624 8	2,5	0,202 5
3,0	0,483 1	3,0	0,131 4
3,5	0,355 7	3,5	0,083 1
4,0	0,251 8	4,0	0,051 3
4,5	0,172 8	4,5	0,031 6
5,0	0,115 8	5,0	0,019 2
6,0	0,049 2	6,0	0,006 74
7,0	0,019 9	7,0	0,002 41
8,0	0,007 82	8,0	0,000 819
9,0	0,003 00	9,0	0,000 282
10,0	0,001 137	10,0	0,000 096 9
10,5	0,000 698	11,0	0,000 033 6
11,0	0,000 427	12,0	0,000 012 3
11,5	0,000 261		
12,0	0,000 159 4		
12,5	0,000 097 1		
13,0	0,000 059 2		
13,5	0,000 036 0		
14,0	0,000 021 9		
14,5	0,000 013 3		
15,0	0,000 008 1		

Die Elementarfunktionen liegen zur Analyse in Funktion von μd vor, wo μ der Absorptionskoeffizient [bei den Funktionen unter *c)* und *d)* der der Primärstrahlung] ist.

Als Beispiel diene zunächst die Bestimmung der II. Komponente mit Hilfe der Elementarfunktion *d)* von Kulenkampff für allseitigen Einfall der Strahlung.

Nach Abzug der Restionisation und der I. Komponente wurden für die Berechnung der II. Komponente folgende zwei Meßpunkte gewählt:

Tiefe	Intensität
$d_1 = 42{,}2$	$J_1 = 0{,}729$
$d_2 = 50{,}8$	$J_2 = 0{,}397$

Es wird gebildet $\frac{d_2}{d_1} = 1{,}204$ und $\frac{J_1}{J_2} = 1{,}838$. Da sich verhält $\frac{d_2}{d_1} = 1{,}204$, so ist ebenso $\frac{\mu d_2}{\mu d_1} = 1{,}204$. Es wird nun aus einer graphischen Darstellung der Elementarfunktion für nachfolgende Werte von μd die Intensität J_E der Elementarfunktion entnommen und das Verhältnis $\frac{J_{E1}}{J_{E2}}$ gebildet:

μd_1	J_{E1}	μd_2	J_{E2}	$\frac{J_{E1}}{J_{E2}}$
1	0,593	1,204	0,524	1,132
2	0,302	2,408	0,219	1,380
3	0,131	3,612	0,0745	1,764
4	0,0513	4,816	0,0232	2,212

Aus der graphischen Darstellung von $\frac{J_{E1}}{J_{E2}} = f(\mu d_1)$ (Fig. 6) wird für das gemessene $\frac{J_1}{J_2} = 1{,}838$ das $\mu d_1 = 3{,}17$ entnommen, daraus ergibt sich $\mu = 0{,}075$, der gesuchte Absorptionskoeffizient der II. Komponente. Für $\mu d_1 = 3{,}17$ wird der graphisch dargestellten Elementarfunktion die Intensität $J_{E1} = 0{,}1126$ entnommen. Ferner wird gebildet

$$\frac{J_1}{J_{E1}} = \frac{0{,}729}{0{,}1126} = 6{,}473 = F.$$

Für die weitere punktweise Berechnung der II. Komponente wird für jede Tiefe d nach Bildung von μd aus der graphischen Darstellung der Elementarfunktion das J_E entnommen und $J_E \cdot F$ gebildet, dies ist dann die wirkliche Intensität der II. Komponente in der Tiefe d.

10. Die Berechnung der Restionisation. Die zur Berechnung der I. Komponente nach der dargestellten Methode heranzuziehenden Intensitäten $J_{1\,\text{gem.}}$ und $J_{2\,\text{gem.}}$ enthalten noch die unbekannte Restionisation R. Durch

Annahme eines plausiblen Wertes für die Restionisation R wird das von der Restionisation befreite Intensitätspaar

$$J_1 = J_{1\,\text{gem.}} - R$$

und

$$J_2 = J_{2\,\text{gem.}} - R$$

zur Berechnung einer I. Komponente benutzt. Wird R variiert, so erhält man eine Schar von I. Komponenten, die alle durch die beiden gemessenen Punkte $J_{1\,\text{gem.}}$ und $J_{2\,\text{gem.}}$ gehen, aber verschiedene Restionisation R und μ besitzen. Aus dieser Schar kann eine Funktion ausgelesen werden, die

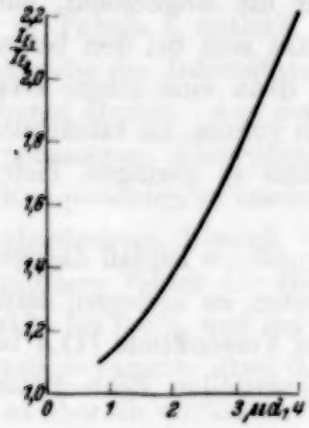


Fig. 6.

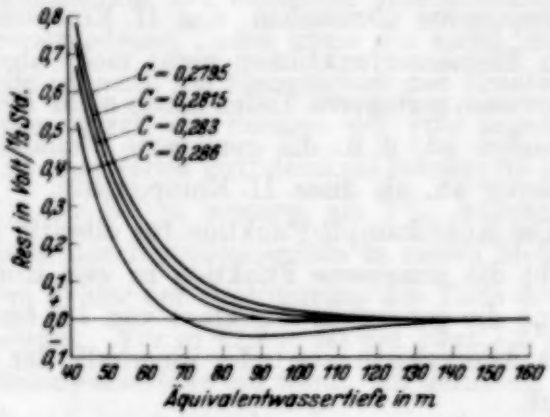


Fig. 7.
Zur Bestimmung der Restionisation. C = Restionisation R.

noch eine weitere Bedingung erfüllt, z. B. bestes Anschmiegen an die gemessene Funktion, oder daß die weiter abzuziehende Komponente den Rest, den die I. Komponente übrigläßt, möglichst gut aufnimmt. Es empfiehlt sich, zum Zwecke der Auswahl der I. Komponente für jede Funktion der obigen Schar den nach ihrem Abzug von der gemessenen Funktion verbliebenen Rest zu berechnen und graphisch in Funktion der Tiefe darzustellen.

Man erhält so eine Kurvenschar der Restfunktionen mit der Restionisation R und dem Absorptionskoeffizienten μ als Parameter, aus der dann die zur endgültigen Berechnung verwendete I. Komponente ausgewählt werden kann.

Für das in Abschnitt 9. aufgeführte Beispiel zeigt Fig. 7 eine solche Kurvenschar der Restfunktionen, die für die Auswahl der I. Komponente und zur Bestimmung der Restionisation diente. Es wurde die Komponente, die die Restfunktion mit den Parametern $R = 0{,}2815$ und $\mu = 0{,}0209$

liefert, gewählt, denn diese Restfunktion ist in dem herangezogenen Tiefenabschnitt gleich der Intensität der II. Komponente.

11. Das Ergebnis der Analyse. Für die Analyse wurden 19 Punkte der gemessenen Absorptionsfunktion verwendet, davon sind 12 der interpolierten Kurve des Alpseeteiles entnommen und 7 sind Meßpunkte vom Bodensee 1928. Im Alpseeteil liegen im Bereich zwischen 0 und 20 m 23 Meßpunkte, dies ermöglicht für die Alpseemessung eine gesicherte Interpolation.

Die Analyse liefert bei Anwendung der Exponentialfunktion für einseitigen und ihrem Integral für allseitigen Einfall, sowie bei der Kulenkampff-Funktion für einseitigen Einfall immer nur die Möglichkeit, eine I. Komponente abzuziehen, eine II. Komponente läßt sich bei den beiden ersten Elementarfunktionen nicht mehr abziehen, denn eine solche setzt bei gewissen geringeren Tiefen schon mehr Ionisation voraus, als tatsächlich vorhanden ist, d. h. die gemessene Funktion nimmt in geringen Tiefen langsamer ab, als diese II. Komponente.

Die Kulenkampff-Funktion für allseitig gleichmäßigen Einfall dagegen erlaubt die gemessene Funktion in vier Komponenten zu zerlegen, deren Summe die gemessene Funktion von 1,8 bis 230 m Versenktiefe (11,4 bis 240 m Äquivalentwassertiefe) innerhalb der experimentellen Fehlergrenze ersetzt.

Die sie charakterisierenden Werte sind[1]):

Restionisation 0,282 Volt/$^1/_3$ Std.

I. Komponente (H_2), $\mu = 0{,}0209\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 0,84 Volt/$^1/_3$ Std., Anfangsintensität in Ionen/cm³ sec in Normalluft 0,16.

II. Komponente (H_1), $\mu = 0{,}075\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 6,5 Volt/$^1/_3$ Std., Anfangsintensität in Ionen/cm³ sec in Normalluft 1,2.

III. Komponente (M), $\mu = 0{,}16\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 8,3 Volt/$^1/_3$ Std., Anfangsintensität in Ionen/cm³ sec in Normalluft 1,6.

IV. Komponente (W_1), $\mu = 0{,}52\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 180 Volt/$^1/_3$ Std., Anfangsintensität in Ionen/cm³ sec in Normalluft 34.

---

[1]) Diese Werte unterscheiden sich von den bei der ersten Analyse 1930 gewonnenen Werten. Damals wurden zur Berechnung der Funktion des allseitigen Einfalls nach Kulenkampff die wenig genauen und nur bis $\mu d = 6$ reichenden Werte einer Kurvendarstellung seiner Veröffentlichung (Phys. ZS. **30**, 561, 1929) entnommen. Die Analyse ergab damals (E. Regener, Nature **127**, 233, 1931; Phys. ZS. **34**, 316, 1933) eine

Restionisation 0,280 Volt/$^1/_3$ Std.

I. Komponente, $\mu = 0{,}0205\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 0,82 Volt/$^1/_3$ Std.
II. Komponente, $\mu = 0{,}0735\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 6,1 Volt/$^1/_3$ Std.
III. Komponente, $\mu = 0{,}21\ m^{-1}\ H_2O$, Anfangsintensität = 16,4 Volt/$^1/_3$ Std.
IV. Komponente, Konstanten nicht angebbar.

Nach Abzug der vier Komponenten bleibt von 9,6 bis 11,4 m Äquivalentwassertiefe ein Rest übrig, der durch die benutzte Kulenkampff-Funktion für halbseitigen Einfall nicht mehr dargestellt werden kann. Dieser Rest besteht aus weicheren Strahlen und enthält auch den Übergangseffekt dieser und der härteren Strahlen von Luft in Wasser, außerdem besteht ja die Möglichkeit, daß die weicheren Strahlen ein etwas anderes Absorptionsgesetz als die härteren befolgen. Von geringem Einfluß ist die Änderung der Restionisation beim Übergang von Wasser in Luft; die allseitige Strahlung der radioaktiven Substanzen, die das Wasser enthält, wird außerhalb des Wassers zu einer halbseitigen, doch kommt dort noch die Luftstrahlung hinzu, die über schneebedeckten Flächen aber sehr gering ist.

Tabelle 4 enthält eine Aufstellung der einzelnen Komponenten mit Angabe der Intensitäten in verschiedenen Tiefen sowie des nicht darstellbaren Restes. Aus der Tabelle ist auch die Genauigkeit des Ersatzes der gemessenen Absorptionsfunktion durch die Summe der vier angebbaren Komponenten zu ersehen, sie ist unerwartet gut, denn sie beträgt im ganzen überdeckten Bereich von 11,4 bis 240 m weniger als 1%, während der mittlere Fehler der Bestimmung der Ionisationsgröße in einem Meßpunkt 0,25 bis 0,9% und der mittlere Fehler der Bestimmung der Tiefe der Ionisationskammer etwa 0,5% beträgt. Nur in 42,2 m ist der Rest 1,2%, dort ist aber die wirksame Absorptionswassertiefe am wenigsten definiert, wegen der von dieser Tiefe ab aufrecht registrierenden Ionisationskammer und dem darüber befindlichen luftgefüllten Schwimmer [E. Regener[1])]. In größeren Tiefen ist dies nicht mehr von Einfluß. Die Genauigkeit der Zerlegung ist bei den beiden härtesten Komponenten am größten, die beiden nächsten Komponenten sind weniger genau, denn wenn die ersten zwei Komponenten in ihren Fehlergrenzen variiert werden, kann sich der Absorptionskoeffizient der dritten Komponente um etwa 5% und der der vierten Komponente entsprechend stärker ändern.

12. Die Schwankungen der Strahlungsintensität. Die Einzelwerte der Ionisationsgröße in einer bestimmten Tiefe unterliegen Schwankungen, die nicht durch Meßfehler bedingt sind. Diese Schwankungen sind anscheinend statistischer Natur, es wurden aus dem vorliegenden Material keine Anzeichen für periodische Schwankungen gefunden.

Als Maß für die Größe der Schwankungen dient die „mittlere absolute Schwankung". Tabelle 5 enthält die Größe der mittleren absoluten Schwankung und ihren Wert in Prozenten der gemessenen Gesamtionisation; zum Vergleich zwischen dem Alpseeteil und dem Bodenseeteil können nur die

[1]) E. Regener, Naturwissensch. **17**, 183, 1929; ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932.

Tabelle 4. Die Zerlegung der gemessenen

d = Äquivalentwassertiefe von Beginn der Atmosphäre in Metern.

J = gemessene Intensität in Volt/$^1/_3$ Std.

$J - R$ = gemessene Intensität abzüglich Restionisation von 0,2815 Volt pro $^1/_3$ Std.

μd = der betreffenden Komponente.

d	J	$J-R$	I. Komponente (H_2) $\mu = 0{,}0209$ Restionisation = 0,2815			Rest	II. Komponente (H_1) $\mu = 0{,}0751$			Rest
			μd	$J_{\text{Ku alls.}}$	$J_{\text{ber.}}$		μd	$J_{\text{Ku alls.}}$	$J_{\text{ber.}}$	
0	—	—	0	1	0,844	—	0	1	6,47	—
9,65	14,76	14,48	0,202	0,906	0,764	14,00	0,725	0,694	4,49	9,51
9,8	13,70	13,42	0,205	0,905	0,763	12,94	0,736	0,689	4,46	8,48
10,2	12,24	11,96	0,213	0,901	0,761	11,48	0,766	0,678	4,39	7,09
10,6	10,88	10,60	0,222	0,896	0,756	10,12	0,796	0,667	4,32	5,81
11,0	9,87	9,59	0,230	0,893	0,753	9,12	0,826	0,657	4,25	4,86
11,4	9,20	8,92	0,239	0,889	0,750	8,45	0,856	0,647	4,19	4,26
12,0	8,53	8,25	0,251	0,883	0,745	7,78	0,901	0,630	4,08	3,71
14,0	6,98	6,70	0,293	0,860	0,726	6,25	1,052	0,576	3,73	2,53
16,0	5,90	5,62	0,335	0,843	0,711	5,19	1,202	0,525	3,40	1,79
18,0	5,05	4,77	0,376	0,826	0,697	4,35	1,352	0,477	3,09	1,27
20,0	4,40	4,12	0,418	0,810	0,683	3,72	1,503	0,432	2,80	0,924
26,0	3,09	2,81	0,544	0,761	0,642	2,45	1,953	0,313	2,02	0,427
36,0	—	—	0,753	0,683	0,576	—	2,704	0,169	1,09	—
42,2	1,55	1,266	0,882	0,636	0,537	0,729	3,170	0,113	0,723	0,006
50,8	1,16	0,880	1,062	0,572	0,483	0,397	3,816	0,061 3	0,397	0
65,0	—	—	1,359	0,475	0,401	—	4,882	0,021 6	0,140	—
75,0	—	—	1,568	0,413	0,349	—	5,633	0,010 0	0,064 7	—
88,4	0,590	0,309	1,849	0,338	0,285	0,0232	6,64	0,003 45	0,022 3	0,0009
100,0	—	—	2,092	0,282	0,239	—	7,51	0,001 42	0,009 19	0
115,0	0,469	0,188	2,405	0,220	0,185	0,0021	8,64	0,000 41	0,002 66	−0,0005
163,3	0,3573	0,0758	3,415	0,0898	0,0758	0				
183,4	0,3326	0,0511	3,835	0,0604	0,0510	0,0001				
240,6	0,2972	0,0157	5,030	0,0186	0,0157	0				

Werte der mittleren absoluten Schwankung in Prozent des Ionisationsstromes dienen, weil das Zeitintervall der Registrierung und die Kapazität des Elektrometers in den beiden Teilen verschieden ist.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die prozentuale Schwankung eine nichtlineare Funktion der Ionisationsgröße ist, sie nimmt zu mit abnehmender Ionisationsgröße. Nimmt man eine rein statistische Schwankung der Zahl der einfallenden Impulse an, so könnte man auf einfache Weise die Zahl dieser Impulse aus der Ionisationsgröße und den mittleren absoluten Schwankungen berechnen. Da sich jedoch die Schwankungen aus denen der Strahlung und der Restionisation zusammensetzen und die Schwankungsgröße der Restionisation unbekannt ist, kann eine Berechnung der Zahl der Impulse aus den gemessenen Schwankungen nicht erfolgen.

Absorptionsfunktion in Komponenten.

$J_{\text{Ku alls.}}$ = Intensität der normierten Kulenkampff-Funktion für halbseitig gleichstarken Einfall für das in der Spalte zuvor angegebene μd.
$J_{\text{ber.}}$ = die berechnete Intensität der betreffenden Komponente.
Rest = $(J - R) - J_{\text{ber.}}$ der weiter zu zerlegende Rest nach Abzug der berechneten Komponente.
Restfunktion = der nicht analysierbare Teil der Absorptionsfunktion.

III. Komponente (M) $\mu = 0{,}157$			Rest	IV. Komponente (W_1) $\mu = 0{,}518$			Rest	Restfunktion
μd	$J_{\text{Ku alls.}}$	$J_{\text{ber.}}$		μd	$J_{\text{Ku alls.}}$	$J_{\text{ber.}}$		
0	1	8,28	—	0	1	177		
1,51	0,422	3,51	6,01	4,99	0,019 3	3,92	2,09	2,09
1,54	0,423	3,50	4,98	5,07	0,017 9	3,17	1,81	1,81
1,60	0,405	3,35	3,74	5,28	0,014 6	2,59	1,16	1,16
1,66	0,387	3,20	2,61	5,49	0,011 8	2,08	0,53	0,53
1,72	0,370	3,06	1,80	5,69	0,009 34	1,66	0,15	0,15
1,79	0,354	2,93	1,34	5,90	0,007 52	1,34	0	
1,88	0,331	2,73	0,973	6,21	0,005 47	0,969	0,004	
2,19	0,260	2,15	0,380	7,25	0,001 87	0,330	0,050	
2,51	0,201	1,66	0,127	8,28	0,000 598	0,106	0,021	
2,82	0,153	1,27	0	9,31	0,000 204	0,036	— 0,036	
3,14	0,115	0,951	— 0,027	10,35	0,000 090	0,0159	— 0,016	
4,07	0,047 9	0,397	0,030					
5,64	0,009 97	0,082	—					
6,63	0,003 48	0,0288	— 0,023					
7,96	0,000 86	0,0071	— 0,0071					
10,18	0,000 80	0,0066	—					

13. Die Zahl der Impulse. Dagegen gelingt eine Berechnung der Impulszahl unter der Voraussetzung, daß die differentielle Ionisation eines schnellen Elektrons 40 Ionen/cm beträgt, und daß bei einem Impuls im Mittel nur *ein* schnelles Elektron von außen in die Kammer einfällt. Es beträgt die Zahl der von einem in die Ionisationskammer einfallenden Elektron gebildeten Ionen

$$E = z \cdot d \cdot k \cdot l = 13900 \text{ Ionen};$$

hierin ist $z = 40$ Ionen/cm die differentielle Ionisation des Elektrons, $d = 1{,}53$ ist das Verhältnis der Dichte von CO_2 zu der von Luft, $k = 10{,}2$ das Verhältnis der Ionisation in CO_2 bei einem Druck von 28,4 zu dem bei 1 Atm., $l = 22{,}2$ cm die berechnete mittlere Weglänge eines Elektrons

Tabelle 5. Die Schwankungen.

Alpsee Tiefe in m	Ionisationsstrom einschl. Restionisation in Volt/$^1/_3$ Stunde	Die mittlere absolute Schwankung in Volt/$^1/_3$ Stunde	Die mittlere absolute Schwankung in % des Ionisationsstromes
9,78	13,94	± 0,113	± 0,81
10,21	12,00	0,143	1,19
10,78	10,37	0,115	1,11
11,33	9,28	0,086	0,93
12,32	8,21	0,087	1,06
12,84	7,71	0,091	1,19
14,85	6,52	0,089	1,36
17,89	5,09	0,081	1,58
21,84	3,90	0,069	1,76
26,85	2,97	0,051	1,71
28,84	2,64	0,050	1,90

Bodensee Tiefe in m	Ionisationsstrom einschl. Restionisation in Volt/Stunde	Die mittlere absolute Schwankung in Volt/Stunde	Die mittlere absolute Schwankung in % des Ionisationsstromes
42,2	4,34	± 0,065	± 1,49
88,4	1,65	0,062	3,75
115,0	1,31	0,048	3,63
163,3	1,00	0,053	5,34
183,4	0,93	0,054	5,76
240,6	0,83	0,045	5,42

in der liegenden Ionisationskammer, bei gleichmäßigem Einfall der Elektronen über die obere Halbkugel, die Ionisationskammer ist als von zylindrischer Form mit einer Länge von 63,1 cm und einem Radius von 13 cm innen angenommen.

Ferner beträgt die Zahl der in der Kammer in einer $^1/_3$ Stunde gebildeten Ionen bei einem Kammerinhalt von 33,5 Liter CO_2 von 28,4 Atm.:

$$N = \frac{J \cdot c}{f \cdot e} = J \cdot 1{,}20 \cdot 10^8 \text{ Ionen}/^1/_3 \text{ Std.},$$

wo J der gemessene Ionisationsstrom in Volt/$^1/_3$ Std., $c = 17{,}1$ cm die Kapazität in Zentimeter elektrostatisch, $f = 300$ Volt zur Umrechnung in elst. Einh., $e = 4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. das Elementarquantum ist.

Es ist dann die Zahl der Impulse in der Ionisationskammer in $^1/_3$ Stunde

$$Z_{\text{Ion}} = \frac{N}{E} = \frac{J \cdot 1{,}20 \cdot 10^8}{1{,}39 \cdot 10^4} = J \cdot 8{,}62 \cdot 10^3 \text{ Impulse}/^1/_3 \text{ Std.}$$

Zum Vergleich der so gewonnenen Zahl der Impulse wurde die von E. Regener[1]) mit dem Zählrohr am Bodensee 1931 gemessene Zahl der Impulse herangezogen. Die Zahl der Zählrohrimpulse $Z_{\text{Zähler}}$ wurde um-

[1]) E. Regener, Naturwissensch. 19, 177, 1931.

gerechnet auf eine Drittelstunde und mit 30,4 multipliziert. 30,4 ist das Verhältnis der Oberfläche der zylindrischen Ionisationskammer zu der des zylindrischen Zählrohres von 24,7 cm Länge und 2,4 cm Radius innen.

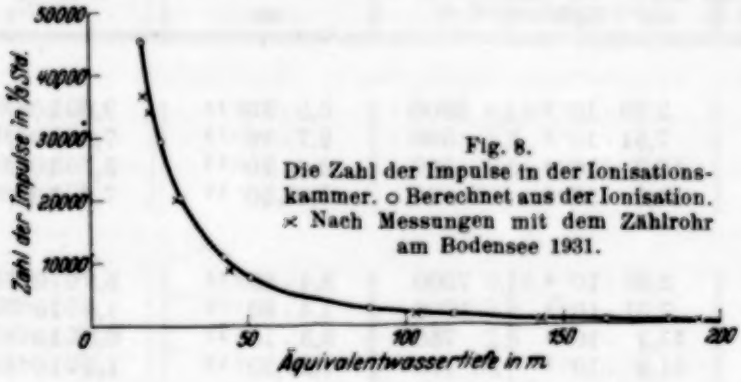


Fig. 8.
Die Zahl der Impulse in der Ionisationskammer. ○ Berechnet aus der Ionisation. × Nach Messungen mit dem Zählrohr am Bodensee 1931.

Die so gewonnene Zahl der Zählrohrimpulse $Z_{\text{Zähler}}$ und die Zahl der Impulse in der Ionisationskammer Z_{Ion} zeigt Tabelle 6. Fig. 8 enthält die Zahlen für Zählrohr und Ionisationskammer in Funktion der Tiefe.

Tabelle 6.

Die Zahl der Impulse in Zählrohr und Ionisationskammer.

I. Zählrohr.

Wassertiefe m	Äquivalentwassertiefe m	Zahl der Impulse pro Stunde	Zahl der Impulse pro $^1/_3$ Stunde × 30,4
7	17	3610	36 600
9,4	19,2	3350	34 000
18	28	2000	20 300
34	44	867	8 800
93	103	172,5	1 750
133	143	88,5	900
~ 183	193	52,5	530
235	245	13	131

II. Ionisationskammer.

Äquivalentwassertiefe m	Ionisationsstrom abzügl. Restionisation in Volt/$^1/_3$ Stunde	Zahl der Impulse pro $^1/_3$ Stunde
16,80	5,249	45 200
22,84	3,411	29 400
28,84	2,362	20 400
42,2	1,266	10 900
50,8	0,880	7 600
88,4	0,309	2 660
115,0	0,188	1 620
163,3	0,0758	650
183,4	0,0511	440
240,6	0,0157	136

Tabelle 7. Wellen-

Komponente Nr.	Absorptionskoeffizient cm^{-1} H_2O	a	Wellenlänge λ cm	Energie eines Quantes E in erg	Äquivalente Masse eines Quantes g
					Ohne Kern-
I. (H_2)	$2{,}09 \cdot 10^{-4}$	3800	$6{,}5 \cdot 10^{-14}$	$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	$3{,}4 \cdot 10^{-24}$
II. (H_1)	$7{,}51 \cdot 10^{-4}$	890	$2{,}7 \cdot 10^{-13}$	$7{,}2 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-25}$
III. (M)	$15{,}7 \cdot 10^{-4}$	380	$6{,}4 \cdot 10^{-13}$	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-25}$
IV. (W_1)	$51{,}8 \cdot 10^{-4}$	93	$2{,}6 \cdot 10^{-12}$	$7{,}5 \cdot 10^{-5}$	$8{,}4 \cdot 10^{-26}$
					Mit Kern-
I. (H_2)	$2{,}09 \cdot 10^{-4}$	7300	$3{,}4 \cdot 10^{-14}$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$6{,}5 \cdot 10^{-24}$
II. (H_1)	$7{,}51 \cdot 10^{-4}$	1700	$1{,}4 \cdot 10^{-13}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-24}$
III. (M)	$15{,}7 \cdot 10^{-4}$	750	$3{,}3 \cdot 10^{-13}$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	$6{,}7 \cdot 10^{-25}$
IV. (W_1)	$51{,}8 \cdot 10^{-4}$	190	$1{,}3 \cdot 10^{-12}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$1{,}7 \cdot 10^{-25}$

Aus der guten Übereinstimmung der mit dem Zählrohr und der mit der Ionisationskammer gemessenen Zahl der Impulse läßt sich schließen, daß die Annahme von ~ 40 Ionen/cm für die differentielle Ionisation eines schnellen Elektrons der Höhenstrahlung berechtigt ist und daß bei Annahme einer primären Quantenstrahlung im Mittel nur *ein* Rückstoßelektron pro Quant in die Ionisationskammer einfällt.

14. Diskussion der Ergebnisse. Als wesentliches Resultat der Analyse ist zu betrachten, daß eine vollständige Zerlegung der Absorptionsfunktion in einfacher Weise nur mit Hilfe einer Funktion durchzuführen ist, die neben der allseitig einfallenden Primärstrahlung noch die Streustrahlung berücksichtigt. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von R. A. Millikan und G. H. Cameron[1]), die die Analyse ihrer Absorptionsfunktion auch bei kleinem μd der Komponenten ohne Berücksichtigung der Sekundärstrahlen mit der e-Funktion für allseitigen Einfall durchführten. Sie benötigten für ihre von 7,5 bis 80 m Äquivalentwassertiefe reichende Absorptionsfunktion allein vier Komponenten mit $\mu = 0{,}028$, 0,10, 0,20, 0,80; die Abweichungen der berechneten von der gemessenen Funktion betragen bis 16%, mit dieser Genauigkeit kann die Analyse aber mit jeder beliebigen Elementarfunktion der Absorption vorgenommen werden.

Um aus den erhaltenen Absorptionskoeffizienten quantitative Daten für eine Theorie der Entstehung der durchdringenden Strahlung zu gewinnen, kann man unter Voraussetzung der Gültigkeit der von O. Klein und Y. Nishina[2]) gegebenen Theorie der Streuung von Wellen an freien

[1]) R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 235, 1931.
[2]) O. Klein und Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929.

längen und Energien.

Daten für das erste Compton-Elektron			Anfangsintensität der Komponente (0 m Wasseräquivalent) in Ionen/cm³ sec in Normalluft	Gesamtenergie der Komponente. Zahl der Quanten (0 m Wasseräquivalent) mal Energie eines Quantes in Relativzahlen
α	Energie e-Volt	Effektive Reichweite in Wasser cm		
elektronen.				
1130	$6{,}4 \cdot 10^8$	133	0,16	1
270	$1{,}5 \cdot 10^8$	36	1,2	1,8
110	$6{,}5 \cdot 10^7$	16	1,6	1
28	$1{,}6 \cdot 10^7$	4,3	34	5,3
elektronen.				
2180	$1{,}2 \cdot 10^9$	240	0,16	1
510	$2{,}9 \cdot 10^8$	65	1,2	1,7
230	$1{,}3 \cdot 10^8$	31	1,6	1
57	$3{,}1 \cdot 10^7$	8,4	34	5,5

Elektronen für diese Strahlung aus dem Absorptionskoeffizienten die Wellenlänge der primären Strahlung berechnen.

Sie wurde berechnet für die Streuung allein an den Hüllenelektronen und für eine solche an den Kern- und Hüllenelektronen. Tabelle 7 enthält die berechneten Werte. Sie enthält die Energie E eines Quantes, die Wellenlänge λ und $\alpha = \dfrac{E}{m_0 c^2}$, worin m_0 die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit ist. Ferner enthält die Tabelle die äquivalente Masse des Quantes sowie α, die Energie und Reichweite in Wasser des Elektrons, das beim ersten Comptonprozeß des Quantes den Rückstoß aufnimmt, seine Energie beträgt nach Kulenkampff[1]) im Mittel 30% von der des Quantes, seine effektive Reichweite in H_2O ist nach Heisenberg[2]) angegeben.

Ein Maß für die Gesamtenergie einer Komponente am Ursprungsort liefert das Produkt der Zahl der Quanten mit der Energie eines Quantes, es ist in Tabelle 7 in Relativzahlen angegeben.

Bei Berücksichtigung der Streuung an den Kernelektronen berechnet sich die äquivalente Masse eines Quants der ersten Komponente zu $6{,}5 \cdot 10^{-24}$ g, der zweiten Komponente zu $1{,}6 \cdot 10^{-24}$ g. Die Masse eines Heliumatoms beträgt $6{,}60 \cdot 10^{-24}$ g, die eines Protons $1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g. Diese Übereinstimmung hat J. H. Jeans[3]) zu seiner Theorie der Zerstrahlung dieser Atome geführt.

---

[1]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 561, 1929.
[2]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.
[3]) J. H. Jeans, Nature **127**, 594, 1931.

Ein weiteres bemerkenswertes Resultat der Analyse ist die Übereinstimmung der von E. Lenz[1]) bei der Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung in Luft gefundenen Komponente W_1 mit einem Absorptionskoeffizienten von $\left(\frac{\mu}{\varrho}\right)_{\text{Luft}} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}\ \text{cm}^2/\text{g}$ mit der vierten Komponente der Analyse der Wasserabsorptionsfunktion. Wird der in Luft gemessene Absorptionskoeffizient umgerechnet auf Wasser, so wird bei Streuung nur an den Hüllenelektronen

$$\mu_{H_2O} = \mu_{\text{Luft}} \cdot \frac{\varrho_{H_2O}}{\varrho_{\text{Luft}}} \cdot \frac{\left(\frac{Z}{A}\right)_{H_2O}}{\left(\frac{Z}{A}\right)_{\text{Luft}}} = \mu_{\text{Luft}} \frac{\varrho_{H_2O}}{\varrho_{\text{Luft}}} \cdot 1{,}11$$

der Absorptionskoeffizient der Komponente W_1 in Wasser $\mu_{H_2O} = 51\ 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$, während aus der Analyse der Wasserabsorptionsfunktion der Absorptionskoeffizient der vierten Komponente zu $\mu = 52 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist als sehr gut zu betrachten, besonders deswegen, weil die Analyse mit zwei ganz verschiedenen Methoden die Komponente in Luft bei $\mu d = 1{,}5$ bestimmt, während die Analyse in Wasser sie bei $\mu d \sim 6$ erfaßt. Für diese weiche Strahlung erscheint ja die Annahme einer nur an den Hüllenelektronen erfolgenden Streuung berechtigt, während bei den härteren Komponenten wohl auch die Kernelektronen bei der Streuung als freie Elektronen mitgezählt werden müssen.

Herrn Prof. Regener danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein förderndes Interesse. Ebenso Herrn Dr. H. Kulenkampff, München für die Überlassung der Zahlenwerte seiner Funktion und Herrn Werkmeister E. Niebel für seine ausdauernde Hilfe bei den Messungen am Alpsee.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Arbeit durch Überlassung von Mitteln unterstützt. Die Hanfwerke in Immenstadt im Allgäu gaben die Erlaubnis zu den Messungen auf dem Alpsee.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) E. Lenz, ZS. f. Phys. **83**, 194, 1933.

Durchdringungsvermögen und Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung.

Von **Ernst Lenz** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1933.)

Unter Berücksichtigung der Streustrahlung ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient μ und Durchdringungsvermögen bzw. mittlerer Reichweite R_m der Ultrastrahlung die Beziehung $R_m = 3{,}1/\mu$ und nicht, wie üblich angenommen, $R_m = 1/\mu$. Dadurch werden einige Widersprüche zwischen Absorptionskoeffizient und Durchdringungsvermögen der Ultrastrahlung aufgeklärt.

Gewöhnlich wird das Durchdringungsvermögen einer Strahlung als der reziproke Absorptionskoeffizient oder als die mittlere Reichweite $R_m = 1/\mu$ definiert. Diese Definition ist jedoch nur zulässig, wenn die Absorptionskurve der betrachteten Strahlung eine Exponentialfunktion ist. Da infolge der Ausbildung von Sekundärstrahlen die Absorptionskurve der Ultrastrahlung keine Exponentialfunktion ist, so müssen sich bei der Übertragung der obigen Beziehung auf die Ultrastrahlung Widersprüche zwischen Durchdringungsvermögen und Absorptionskoeffizient ergeben. So findet z. B. B. Rossi[1]), daß „das Durchdringungsvermögen einer primären γ-Strahlung am Beobachtungsort (als der reziproke Absorptionskoeffizient definiert) sicher kleiner als 1 m Blei ist, da wegen der mangelnden Sättigung mit Sekundärstrahlung der Absorptionskoeffizient der primären Ultragammastrahlung größer als der beobachtete Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung sein muß und letzterer bereits größer als 10^{-2} cm^{-1} Pb ist". Es ergibt sich also „der Schluß, daß die mittlere Anfangsreichweite der am Beobachtungsort vorhandenen Korpuskularstrahlen größer als 157 cm Pb, und zugleich der mittlere Absorptionskoeffizient der sie erzeugenden Gammastrahlung größer als $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1} Pb sein muß. Das Durchdringungsvermögen der Sekundärstrahlen dürfte somit wenigstens *drei*mal größer als dasjenige der Primärstrahlung ausfallen. Dieser Schluß, der notwendig aus unseren Versuchen folgt, wenn man die Gammastrahlenhypothese annimmt, erscheint recht unwahrscheinlich".

Wie im folgenden gezeigt wird, muß die Beziehung $R_m = 1/\mu$ für die Ultrastrahlung geändert werden. Um das Durchdringungsvermögen der Ultrastrahlung zu berechnen, stellen wir zunächst die allgemeine Formel

---

[1]) B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 159, 1933.

für die mittlere Reichweite R_m bei einer beliebigen Absorptionsfunktion auf. Bezeichnen wir dazu mit $J(\mu x)$ die Absorptionsfunktion der Ultrastrahlung bei parallelem Strahleneinfall[1]), wo μ der Absorptionskoeffizient und x die durchstrahlte Schichtdicke sind, dann wird die Zahl der Reichweiten zwischen μx und $\mu x + \mathrm{d}(\mu x)$ gleich $\frac{\mathrm{d}J(\mu x)}{\mathrm{d}(\mu x)}$ und damit die *mittlere Reichweite*

$$\mu R_m = \int_0^\infty \mu x \frac{\mathrm{d}J(\mu x)}{\mathrm{d}(\mu x)} \mathrm{d}(\mu x) = \int_1^0 \mu x \, \mathrm{d}J(\mu x). \qquad (1)$$

Diese allgemeine Formel geht für den besonderen Fall der Exponentialfunktion $J(\mu x) = e^{-\mu x}$ über in den bekannten Ansatz

$$R_m = 1/\mu \qquad (2)$$

weil der Wert des Integrals $\int_0^\infty \mu x e^{-\mu x} \mathrm{d}(\mu x)$ gleich 1 ist.

Wählt man aber als Absorptionsfunktion für die Ultrastrahlung eine von H. Kulenkampff[2]) unter Berücksichtigung der Streustrahlung berechnete Funktion, deren Verlauf in der Fig. 1 neben der Exponentialfunktion eingezeichnet ist, so ergibt die obige Formel (1) als Durchdringungsvermögen oder als mittlere Reichweite der Ultrastrahlung in diesem Falle die Beziehung

$$R_m = 3{,}1/\mu. \qquad (3)$$

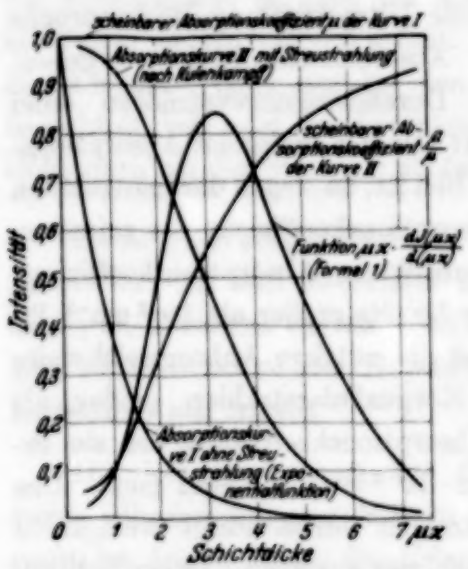


Fig. 1. Absorptionskurven und scheinbare Absorptionskoeffizienten bei Ultrastrahlung.

Die Kurve der Größe $\mu x \cdot \frac{\mathrm{d}J(\mu x)}{\mathrm{d}(\mu x)}$, deren Flächeninhalt diesen Faktor 3,1 ergibt, ist ebenfalls in Fig. 1 eingezeichnet. Wie man aus der Formel (1) ersieht, ist der Flächeninhalt $\int_0^1 J(\mu x) \mathrm{d}(\mu x)$ der Kulenkampffschen Funktion ebenso groß. Während die Gestalt der Exponentialfunktion ganz allgemein unabhängig vom Absorptionskoeffizienten ist, gilt dies

[1]) Über die Umrechnung von allseitigem auf senkrechten Strahleneinfall vgl. B. Gross, ZS. f. Phys. **83**, 214, 1933.

[2]) H. Kulenkampff, Phys. ZS. **30**, 561, 1929.

für die gezeichnete Kulenkampffsche Funktion nur für Absorptionskoeffizienten von etwa $\mu = 0{,}2$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ cm²/g; immerhin kann sie für doppelt so große Werte noch gut als Näherung verwendet werden.

Aus der Figur sieht man außerdem, daß der gleichfalls eingezeichnete scheinbare Absorptionskoeffizient

$$\bar{\mu} = \frac{-1}{J(\mu x)} \frac{\mathrm{d}\, J(\mu x)}{\mathrm{d}\,(\mu x)} \tag{4}$$

bei der Kulenkampffschen Funktion einen sehr starken Gang mit der Schichtdicke zeigt; erst bei großen Werten von μx nähert er sich dem konstanten Werte des scheinbaren Absorptionskoeffizienten der Exponentialfunktion, weil in diesem Gebiet die Kulenkampffsche Funktion in eine Exponentialfunktion übergeht. Es ist interessant, daß der sch bare Absorptionskoeffizient hiernach gerade den entgegengesetzten Gang mit der Schichtdicke zeigt, als man z. B. bei dem sogenannten Barometereffekt beobachtet. Nach der Definition des Barometereffektes[1]) als prozentualer Intensitätsänderung $\Delta J/J$ für 10 mm Hg Luftdruckänderung ΔB

$$BE = -100 \left(\frac{\Delta J}{J}\right)_{\Delta B = 10\,\mathrm{mm\ Hg}} \tag{5}$$

sollten Barometereffekt und scheinbarer Absorptionskoeffizient einander proportional sein, nach den Formeln (4) und (5), also mit kleinerer Schichtdicke abnehmen. Eine Zunahme des Barometereffektes mit der Höhe über dem Erdboden, wie sie beobachtet wird, kann also nur dadurch bedingt sein, daß die Abnahme des scheinbaren Absorptionskoeffizienten $\bar{\mu}$ einer Komponente durch eine starke Zunahme von weichen Komponenten mit der Höhe überdeckt wird. Zwar sind diese Messungen des Barometereffektes bei allseitigem Einfall der Strahlung gemacht, aber eine wesentliche Änderung kommt hierdurch nicht zustande, weil die Kulenkampffsche Funktion bei einer Umrechnung auf allseitigen Strahleneinfall, wie sie von W. Kramer[2]) vorgenommen wurde, immer noch oberhalb der Exponentialfunktion verläuft, der scheinbare Absorptionskoeffizient also ebenfalls kleiner als 1 ist, im Gegensatz zu der allseitigen Exponentialfunktion, wo er größer als 1 ist; erst für große Werte von $\bar{\mu}$ nähern sich beide der Einheit.

Wie der Verfasser[3]) gezeigt hat, sind die wahren Absorptionskoeffizienten der Ultrastrahlung um den Faktor 2,35 größer, wenn

---

[1]) W. Kolhörster u. L. Tuwim, Ergebn. d. Kosm. Phys. **1**, 87, 1931.
[2]) W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933.
[3]) E. Lenz, ZS. f. Phys. **83**, 194, 1933.

diese Kulenkampffsche Funktion statt der Exponentialfunktion bei der Analyse der gemessenen Strahlung zugrunde gelegt wird. Also ist das Durchdringungsvermögen in diesem Falle immer noch um 3,1 : 2,35 oder um 32% größer als bei der Exponentialfunktion. Der Widerspruch in den eingangs erwähnten Betrachtungen von B. Rossi löst sich also dahin auf, daß für den Absorptionskoeffizienten $1{,}8 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{cm}^{-1}$ Pb der Gammastrahlen das Durchdringungsvermögen nicht 55 cm Pb, sondern 3,1 mal größer, also 172 cm Pb ist, ebenso groß wie von B. Rossi gemessen.

Für die mit Hilfe der Kulenkampffschen Funktion bestimmten Absorptionskoeffizienten der von E. Regener[1]) gemessenen Absorptionskurve der Ultrastrahlung von 230 m Wassertiefe bis 28 km Höhe ergeben sich somit für die Durchdringungsvermögen bzw. mittleren Reichweiten nach der obigen dritten Formel die Werte der nachstehenden Tabelle.

	μ	R_m	
H_1	$0{,}0751\ \mathrm{m}^{-1}\ H_2O$	41,3 m	im Wasser (+ Luftäquivalent)
H_2	$0{,}0209\ \mathrm{m}^{-1}\ H_2O$	148 m	
W_1	$0{,}013\ \mathrm{mm}^{-1}$ Hg	238 mm	Hg in der Erdatmosphäre
W_2	$0{,}0062\ \mathrm{mm}^{-1}$ Hg	500 mm	

Wie man sieht, ist es nicht möglich, auf Grund der Berechnung des Durchdringungsvermögens der Ultrastrahlung eine Entscheidung darüber zu fällen, ob die Ultrastrahlung primär von wellenartiger oder korpuskularer Natur ist, weil der Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient und Durchdringungsvermögen in beiden Fällen verschieden ist.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933.

Druckabhängigkeit der Restionisation bei Ultrastrahlungsmessungen.

Von **P. Pfundt** in Stuttgart.

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1933.)

Die Druckabhängigkeit der Restionisation wird in einer Hochdruckionisationskammer mit dem Füllgas CO_2 untersucht und die dabei erhaltene Kurve diskutiert.

Die genaue Kenntnis der sogenannten Restionisation spielt bei allen Messungen der Ultrastrahlung mit Ionisationskammern eine große Rolle. Ganz besonders gilt dies für Absorptionsmessungen, bei denen hinter 200 und mehr Metern Wasserschicht nur noch sehr kleine Intensitäten der Ultrastrahlung vorhanden sind. Die Restionisation ist dann meist erheblich größer als die Intensität der Ultrastrahlung; daher kommt alles darauf an, sie möglichst genau zu bestimmen. Das beste Mittel dazu ist natürlich die Versenkung der Meßapparatur in noch größere Wassertiefen, in denen man annehmen kann, daß die Ultrastrahlung wirklich vollkommen absorbiert ist, also etwa in 1000 m und darüber. Gewissermaßen als Vorbereitung hierzu, d. h. um die günstigsten Bedingungen für die späteren Messungen festzustellen, habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Regener zunächst die *Druckabhängigkeit* der Restionisation untersucht. Eine kurze Mitteilung über die dabei gemachten Feststellungen ist bereits 1931[1]) gegeben worden. Inzwischen ist auch von anderen Beobachtern die Druckabhängigkeit der Restionisation untersucht worden[2]). Unsere eigenen Messungen erstreckten sich über einen längeren Zeitraum und sind mit der von E. Regener entwickelten, großer Genauigkeit fähigen Registrierapparatur im Bodensee angestellt worden. Die erhaltene Kurve ergibt infolgedessen ein besonders klares Bild der Druckabhängigkeit. Im folgenden soll nur die Hauptkurve selbst mitgeteilt werden. Einzelheiten seien einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

Unsere Messungen der Restionisation wurden mit der von E. Regener in der ZS. f. Phys. **74**, 433, 1932, Fig. 1 und 2 beschriebenen Apparatur angestellt, die aus einer Ionisationskammer von 26,5 cm Durchmesser und 68,3 cm Länge und einem auf die Kammer aufgesetzten Einfaden-

[1]) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **12**, 45, 1931.

[2]) E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 15, 1932, Nr. 1; R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **39**, 397, 1932, Nr. 3.

elektrometer mit photographischer Registrierung besteht. Die Kammer wurde mit CO_2 von verschiedenem Druck gefüllt; im Elektrometer herrscht konstanter Druck von 1 Atm. Luft.

Die Restionisation setzt sich also zusammen aus der Restionisation der Kammer und der des Elektrometers. Letztere wurde durch Abschalten der Kammer vom Elektrometer für sich allein bestimmt und in Abzug gebracht. Der Isolationsstrom ist, wie durch Evakuieren von Ionisationskammer und Elektrometer festgestellt wurde, auch gegenüber der Restionisation vernachlässigbar klein.

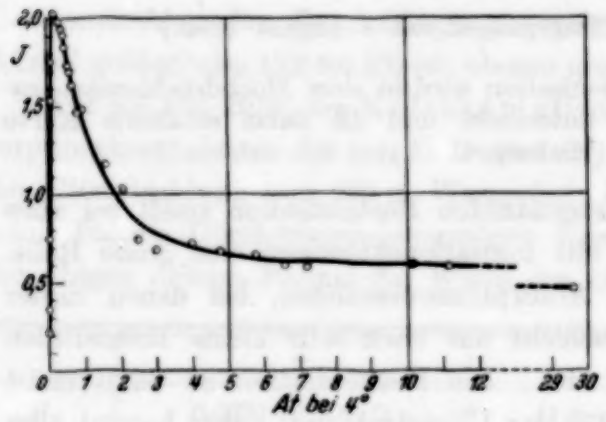


Fig. 1.
Druckabhängigkeit der Restionisation in CO_2.

Diese Apparatur wurde im Bodensee in 235 m Wassertiefe versenkt. Der See ist an der Versenkstelle 250 m tief. Die Bodenstrahlung ist also durch 15 m Wasser abgeschirmt.

Fig. 1 zeigt das Ergebnis der Hauptmeßreihe. Der Strom ist in willkürlichen Einheiten in Funktion des Druckes aufgetragen.

Die Deutung unserer Kurve ist folgende:

Zwischen dem Druck 0 und etwa $^1/_3$ Atm. steigt der Strom mit wachsendem Druck an, bis die Reichweite der für die Restionisation hauptsächlich verantwortlichen α-Strahlen die Gefäßdimensionen nicht mehr überschreitet. Dann macht sich das nach der Jaffé'schen Theorie der Kolonnenionisation[1]) zu erwartende, mit steigendem Druck rasch größer werdende Sättigungsdefizit bemerkbar[2]). Mit wachsendem Druck wird zudem die von den α-Strahlen der Wand herrührende Ionisation immer mehr auf die Nähe der Wand beschränkt, wo bei der benutzten Kammerform die Feldstärke klein ist. (Die von der stiftförmigen zentralen Elektrode herrührende Restionisation kann dabei wegen der relativ kleinen Dimensionen derselben vernachlässigt werden.) Die Kurve sinkt daher zunächst

[1]) G. Jaffé, Ann. d. Phys. **42**, 303, 1913.

[2]) Dieselbe Erklärung siehe bei E. Regener, ZS. f. Phys. **74**, 453, 1932; derselbe, l. c.; E. G. Steinke u. H. Schindler, l. c.; R. A. Millikan, l. c. Über eine rechnerische Behandlung siehe nachfolgende Arbeit von E. Körner.

rasch und später (etwa von 4 Atm. an aufwärts) langsamer ab. Der langsame Abfall von 4 Atm. an ist auf Konto einer β-Strahlen-Restionisation zu setzen, die langsam mit steigendem Druck ebenfalls unterdrückt wird.

Um eine qualitative experimentelle Bestätigung unserer Interpretation zu erhalten, wurde eine der obigen ähnliche Ionisationskammer zur Erzeugung einer der Restionisation ähnlichen Wand-α-Strahlung innen mit einem Uranoxydbelag versehen und mit einer solchen Kammer die Druckabhängigkeit der Ionisation in Kohlensäure und in Wasserstoff untersucht. Der Charakter der dabei erhaltenen Kurven war tatsächlich derselbe wie bei der Restionisation der Bodenseeapparatur. Bei Wasserstoff war das Maximum der Kurve etwas nach hohen Drucken zu verschoben, wie es wegen der größeren Reichweite der α-Strahlen in Wasserstoff zu erwarten war. Über eingehendere Versuche in dieser Richtung berichtet E. Körner in der folgenden Arbeit.

Für die Technik der Ultrastrahlungsmessungen ergeben sich folgende Richtlinien:

1. Die Anwendung eines Drahtnetzes[1]) zur Herabdrückung der α-Restionisation erscheint bei Hochdruckkammern der untersuchten Form überflüssig, da bei hohen Drucken die Ionisation durch α-Strahlung automatisch unterdrückt wird.

2. Bei Ultrastrahlungsmessungen mit verschiedenen Drucken ist für jeden Druck die Restionisation besonders festzustellen; speziell wenn es sich darum handelt, Hochdruckmessungen auf 1 Atm. umzurechnen. Bei der Diskussion von Druckabhängigkeitskurven der Ultrastrahlung ist insbesondere bei niederen Drucken die Druckabhängigkeit der Restionisation zu beachten.

3. Die Druckabhängigkeit der Restionisation muß wegen ihrer Beeinflussung durch Kammergröße, Kammerform und Füllgas für jede Ionisationskammer gesondert experimentell bestimmt werden.

Herrn Prof. Dr. E. Regener danke ich für die Anregung und weitgehende Unterstützung dieser Arbeit herzlichst, ebenso Herrn Dr. W. Kramer, Dr. E. Lenz und Herrn H. Hörlin für ihre zeitweilige Mithilfe. Für die Bereitstellung von Mitteln danke ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Stuttgart.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924; **26**, 40, 1925.

Zur Druckabhängigkeit der Restionisation.

Von **E. Körner** in Stuttgart.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. August 1933.)

Die Aufnahme von Druckionisationskurven in zylindrischen Kammern, deren Innenwand mit verschiedenen radioaktiven Stoffen belegt ist, gibt eine eindeutige Erklärung für den eigenartigen Verlauf der Druckabhängigkeit der Restionisation, wie sie Pfundt gefunden hat. Bei einem Wandbelag von Uranoxyd treten zwei Maxima in den Druckionisationskurven auf. Durch Abschirmen der α-Strahlen und der weichen β-Strahlen mittels Lack bleibt allein das schwächere β-Maximum übrig, während umgekehrt bei einem nur α-Strahlen emittierenden Po-Wandbelag nur das stärkere α-Maximum erscheint. Form und Lage der Maxima finden ihre Erklärung durch rechnerische Überlegungen, die die Druckabhängigkeit der Kolonnenionisation nach Jaffé und diejenige der in der Kammer effektiv ausgenützten Strahlung berücksichtigen.

Nach der vorstehenden Arbeit von P. Pfundt[1]) zeigt der Reststrom in zylinderförmigen Ionisationskammern mit stabförmiger zentraler Elektrode eine eigenartige Abhängigkeit vom Druck: der Strom steigt mit zunehmendem Druck erst steil an, erreicht ein Maximum noch unterhalb einer Atmosphäre, um dann in komplizierterer Weise wieder abzunehmen. Wie unten im einzelnen noch gezeigt wird, läßt sich das Maximum für die hier vorliegenden Kammerdimensionen zwanglos mit der Reichweite der α-Strahlen in Zusammenhang bringen. Der Abfall des Stromes ist auf Sättigungsdefizit, das mit abnehmendem Druck größer wird, zu schieben. Ein ähnlicher von der β-Strahlung der Restionisation herrührender Effekt ist bei den Messungen von P. Pfundt nur schwach angedeutet[2]).

Die Messungen mit natürlicher Restionisation sind wegen der Kleinheit der Effekte recht zeitraubend. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Regener habe ich daher in Ionisationskammern mit ähnlichen Dimensionen Strommessungen vorgenommen, bei denen durch Aufbringung radioaktiver Belegungen auf die innere Kammerwand die Restionisation stark vergrößert war. Dabei war es dann auch möglich, die von den α- und den β-Strahlen herrührenden Effekte zu *trennen* und dieselben quantitativ zu verfolgen. Die Ionisationskammer hatte 30 cm Durchmesser und 90 cm mittlere Länge. Die Messungen geschahen mit Galvanometer und (bei schwachen Strömen) mit Quadrantelektrometer.

---

[1]) P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933.

[2]) Bei anderer Kammerform spielt er eine größere Rolle. Siehe die folgende Arbeit von J. Priebsch.

Zuerst bestand der Wandbelag aus einem Gemisch von Uranoxyd und Gips, das gleichmäßig über die ganze Innenwand der Kammer verteilt war. Wird die so präparierte Kammer mit gut getrockneter Kohlensäure gefüllt und der Ionisationsstrom in Abhängigkeit von Druck und Spannung gemessen, so erhält man einen Kurvenverlauf wie er in Fig. 1 dargestellt

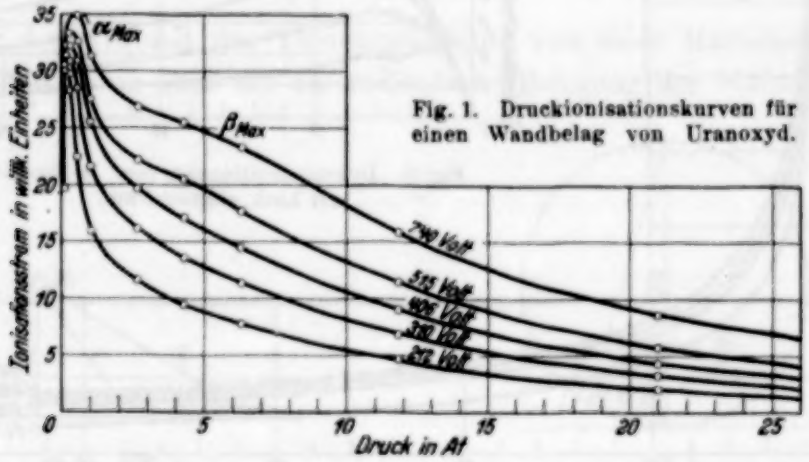


Fig. 1. Druckionisationskurven für einen Wandbelag von Uranoxyd.

ist. Die entsprechenden Sättigungsstromkurven zeigt Fig. 2. Die letzteren zeigen ganz den durch die Kolonnen- und Oberflächenionisation hervorgerufenen Verlauf[1]).

Weiterhin wurde dieselbe Kammer verschiedene Male mit Lack ausgegossen, der die α-Strahlen und die weichen β-Strahlen des Uranoxyds vollständig abschirmte. Wie aus Fig. 3 zu entnehmen ist, verschwindet bei den dann aufgenommenen Druckionisationskurven das Hauptmaximum (α-Maximum) vollständig, es bleibt allein das kleinere (β-Maximum) übrig.

Umgekehrt erhält man allein das Hauptmaximum (Fig. 4), wenn man als Wandbelag eine nur α-Strahlen emittierende Substanz nimmt. Zur Aufnahme der Kurven von Fig. 4 diente

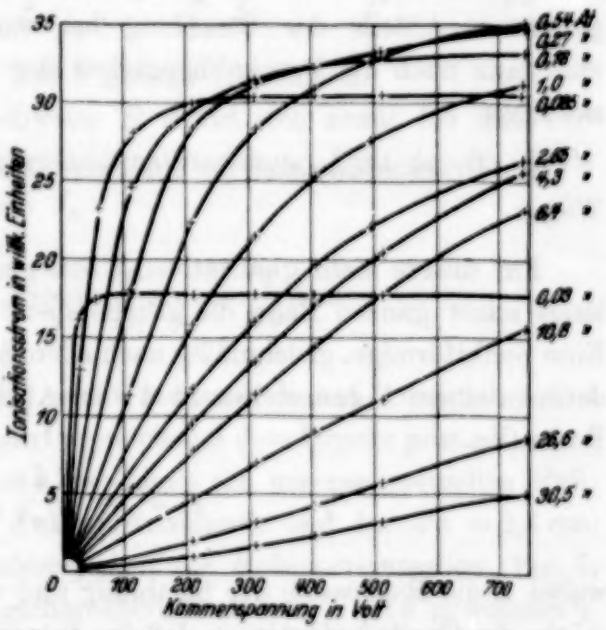


Fig. 2. Sättigungscharakteristiken von Messung 1.

[1]) B. Gross, ZS. f. Phys. **80**, 125, 1933.

eine zweite Kammer, die in Form und Abmessungen mit der ersten vollständig identisch und auf deren Innenwand Polonium elektrolytisch niedergeschlagen war.

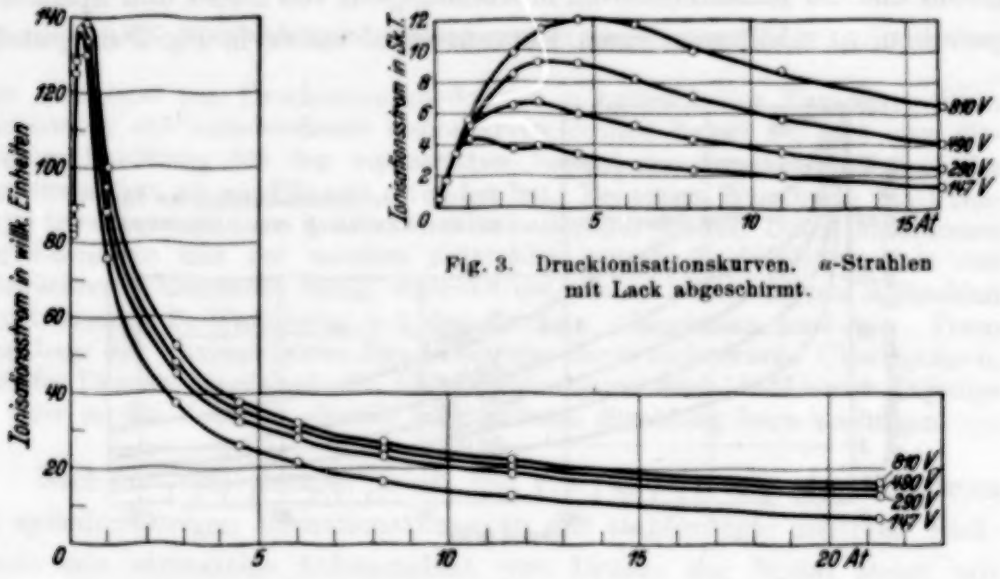


Fig. 3. Druckionisationskurven. α-Strahlen mit Lack abgeschirmt.

Fig. 4. Druckionisationskurven für Po-Wandbelag.

Diskussion der Ergebnisse. Wir wollen zuerst die Erklärung für die Poloniumkurve (Fig. 4) bzw. das Hauptmaximum von Fig. 1 geben. Dazu haben wir einmal die Änderung des effektiv in der Kammer ausgenutzten Anteils der Strahlung bei variablem Druck zu berechnen und dann noch die Druckabhängigkeit der Kolonnenionisation zu berücksichtigen.

Die *Druckabhängigkeit der effektiven Strahlung* ergibt sich auf folgendem Wege:

Für unsere mehr qualitativen Überlegungen genügt es, einem α-Strahl längs seiner ganzen Bahn die gleiche spezifische Ionisation zuzuschreiben. Eine punktförmige, gleichmäßig nach allen Seiten strahlende Quelle erzeugt dann in einem Volumenelement $\mathrm{d}\,v$ im Abstande r von dieser Quelle eine Ionisation von

$$\triangle J' = \frac{m \cdot \mathrm{d}\,v}{R\,r^2},$$

wobei R die Reichweite der Strahlung und m ein Maß für die Strahlungsstärke der Quelle bedeuten, so daß das Integral über die ganze Reichweitenkugel: $\int J\,\mathrm{d}\,v = 4\,\pi\,m$.

Fassen wir unsere Kammer näherungsweise als einen Abschnitt von der Länge l aus einem unendlich langen Zylinder auf, so ergibt sich für die in einem Volumenelement $\mathrm{d}v = x\,\mathrm{d}\varphi\,\mathrm{d}x\,\mathrm{d}l$ erzeugte Ionisation:

$$\triangle J = \frac{2\sigma}{R}\,\mathrm{d}v \int_0^{\sqrt{R^2-x^2}} \frac{\mathrm{d}h}{h^2+x^2} = \frac{2\sigma}{R}\,\frac{1}{x}\,\arccos\frac{x}{r}\,\mathrm{d}v,$$

wenn x der Abstand des Volumenelements von einer Mantellinie (siehe Fig. 5) und σ ein Maß für die radioaktive Belegung der Mantellinie ist.

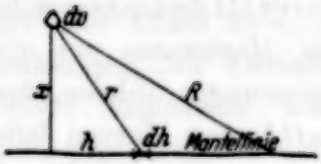


Fig. 5.

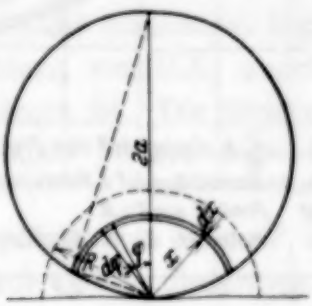


Fig. 6.

Durch Integration über den ganzen der Strahlung zugänglichen Raum erhält man

$$J = \frac{2\sigma}{R}\int_0^l \mathrm{d}l \int_0^R \mathrm{d}x \arccos\frac{x}{R}\, 2 \int_0^{\arccos\frac{x}{2a}} \mathrm{d}\varphi = \frac{4\sigma l}{R}\int_0^R \arccos\frac{x}{R}\arccos\frac{x}{2a}\,\mathrm{d}x.$$

Die angegebenen Grenzen sind aus Fig. 6 zu entnehmen.

Bei einer bestimmten Reichweite R ergibt sich somit für das Verhältnis der in der Kammer ausgenutzten Strahlung J zu der im Halbzylinder mit Radius R erzeugten J_0

$$\frac{J}{J_0} = \frac{\text{const}}{R}\int_0^R \arccos\frac{x}{R}\arccos\frac{x}{2a}\,\mathrm{d}x.$$

Die Druckabhängigkeit von J/J_0 erhält man aus diesem Ausdruck sofort mit der Tatsache, daß R umgekehrt proportional dem Drucke p ist. Kurve I in Fig. 7 zeigt die letztere Kurve, berechnet für unseren speziellen Fall: $2a = 30$ cm R_0 in CO_2 von Atmosphärendruck und für Po = 2,5 cm.

Die Kurve für die *Druckabhängigkeit der Kolonnenionisation* (Fig. 7, Kurve II) wurde aus Sättigungscharakteristiken von Jaffé gewonnen[1]).

[1]) G. Jaffé, Phys. ZS. **30**, 849, 1929.

Sie gelten für konstanten Sättigungsstrom (i_∞). Um die Druckabhängigkeit von i/i_∞, dem Verhältnis des bei einer bestimmten Feldstärke gemessenen Ionisationsstroms zum Sättigungsstrom, zu erhalten, haben wir Kurve I und Kurve II miteinander zu multiplizieren. Das Ergebnis der Multiplikation zeigt Kurve III (Fig. 7). Diese letztere kann direkt mit unseren Po-Kurven verglichen werden. Dazu ist in Fig. 7 die 810 Volt-kurve von Fig. 3 mit eingetragen. Wie man sieht, wird durch die obigen Betrachtungen Form und Lage des Po-Maximums gut wiedergegeben. Auch kann man aus der Konstruktion der Kurve III die Linksverschiebung des Maximums mit niederen Spannungen ablesen, denn die Jaffé schen Kurven fallen mit niederen Spannungen immer steiler ab.

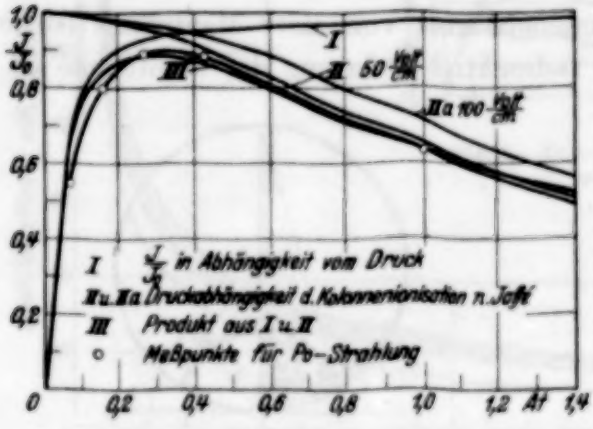


Fig. 7.

Um in ähnlicher Weise wie soeben das Zustandekommen des kleineren Maximums von Fig. 1 bzw. der Maxima von Fig. 3 erklären zu können, müßte die Druckabhängigkeit der Kolonnenionisation für β-Strahlen bekannt sein. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es läßt sich aber Lage und Form auch dieses Maximums durch die folgenden Überlegungen plausibel machen.

Die Hauptkomponente der Strahlung von U X_2 liegt bei $2{,}76 \cdot 10^{10}$ cm/sec Anfangsgeschwindigkeit[1]). Dies entspricht einer praktischen Reichweite von etwa 3 m in CO_2[2]).

Um für diesen Fall die Druckabhängigkeit der effektiven Strahlung Kurve I (Fig. 7) zu erhalten, haben wir also einfach die Druckachse mit dem Faktor 300/2,5, dem Verhältnis der Reichweiten, zu multiplizieren. Für β-Strahlen sind nun noch zwei der Voraussetzungen, die für die Berechnung der Kurve I gemacht wurden, zu ändern.

Erstens darf die lineare Ionisationsdichte hier nicht konstant gesetzt werden, sondern näherungsweise linear auf Null abnehmend. Diese Korrektion geht in dem gleichen Sinne wie eine Verkürzung der Reichweite R_0.

Zweitens ist zu berücksichtigen, daß wir eigentlich nicht mit einer einheitlichen Reichweite von 3 m rechnen dürfen, sondern mit einer ganzen Reichweitengruppe entsprechend Anfangsgeschwindigkeiten von 2,46 bis

[1]) H. W. Schmidt, Phys. ZS. **10**, 7, 1909.
[2]) Handb. d. Experimentalphysik **15**, S. 320.

$2{,}88 \cdot 10^{10}$ cm/sec[1]), unter jeweiliger Berücksichtigung der entsprechenden Intensität.

Die so korrigierte Strahlungskurve läßt sowohl die Stelle als auch die flache Form des kleineren Maximums sehr plausibel erscheinen, wenn man sie mit einer Druckabhängigkeitskurve der Kolonnenionisation multipliziert, die man durch grobe Extrapolation aus der für α-Strahlen gemessenen erhalten kann.

Zum Schluß muß noch erklärt werden, warum in Fig. 1 nur zwei Maxima auftreten. Das ist leicht zu verstehen, wenn man weiß, daß die α-Strahlenreichweiten von U_I und U_{II} ganz nahe beisammen liegen und auch das Ionisationsmaximum der β-Strahlung von UX_1 ungefähr bei 2 cm Reichweite in Luft von Atmosphärendruck ist. Die übrigen Folgeprodukte des Urans sind wegen ihrer geringen Strahlungsintensität zu vernachlässigen, mit Ausnahme des UX_2.

Unsere Ergebnisse können auf die Messungen von P. Pfundt wegen der gleichartigen Form der Kammer ohne weiteres übertragen werden. Wir haben es zwar in diesem Falle mit keinen genau definierten Reichweiten zu tun, weil grundsätzlich alle radioaktiven Stoffe für die natürliche Reststrahlung zugelassen werden müssen. Man kann jedoch für die am meisten vertretenen Elemente zwei ziemlich enge Grenzkurven zur Bestimmung der theoretischen Kurve III, Fig. 7 angeben, innerhalb der dann auch die Kurve von P. Pfundt (vorhergehende Arbeit, Fig. 1) zu liegen kommt.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung danke ich Herrn Prof. Dr. E. Regener aufs beste, ebenso Herrn Dr. E. Lenz für vielfache Beihilfe und Herrn Dr. J. Priebsch für Hinweise bei der Rechnung.

Zu Dank bin ich ferner verpflichtet der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Mittel zu den Apparaten, und der Robert Bosch-Stiftung in Stuttgart für die Überlassung der radioaktiven Präparate.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) H. W. Schmidt, l. c. Fig. 1.

Druckabhängigkeit der Restionisation.

Von **Josef A. Priebsch** in Stuttgart.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. August 1933.)

Die Druckabhängigkeit natürlicher Restionisation, die in einem druckfest ausgearbeiteten Kolhörsterschen Strahlungsapparat aus Deltametall an den Gasen Luft und Argon untersucht wird, zeigt im wesentlichen die in der vorhergehenden Arbeit von Körner besprochenen charakteristischen Merkmale. Die Verschiedenheit der Druckabhängigkeit bei den verwendeten Gasen ist auf Grund der verschiedenen Dichten und Sättigungsverhältnisse erklärbar.

Die beiden vorhergehenden Arbeiten von P. Pfundt[1]) und E. Körner[2]) enthalten eine Untersuchung über die Druckabhängigkeit der Restionisation in ziemlich großen zylindrischen Ionisationskammern mit stiftförmiger Innenelektrode. Da zu erwarten ist[3]), daß Gestalt und Größe der Kammer von wesentlichem Einfluß auf die Abhängigkeit des Restionisationsstromes vom Druck sind, wurden diesbezügliche Messungen von mir auch mit der kleineren, viel benutzten Ionisationskammer von Kolhörster[4]) ausgeführt. Wie im folgenden vorläufig berichtet wird, zeigt sich in der Tat die Druckabhängigkeit in einem solchen Apparat etwas anders als die von den genannten Autoren gefundene. Auch das Füllgas (Luft, Argon) zeigt einen wesentlichen Einfluß.

Da der bei Günther & Tegetmeyer, Braunschweig käufliche, Kolhörstersche Apparat für höhere Drucke nicht geeignet ist, wurde ein solcher unter Beibehaltung der Dimensionen (Zylinder von 175 mm Durchmesser und Länge) sowie des Schlingensystems und der Optik aus 9 mm starkem Deltametall druckfest umgearbeitet. Die Messungen der Restionisation selbst fanden wie bei Pfundt in dem von Regener[5]) gebauten Kessel in 235 m Wassertiefe statt. Der von der Ultrastrahlung noch herrührende Effekt ist bei der benutzten Kammer in dieser Wassertiefe gegenüber der Restionisation zu vernachlässigen. Die Aufzeichnung des stündlichen Voltabfalls erfolgte photographisch unter Verwendung eines Filmregistrierers nach Matthias und Hess[6]).

---

[1]) P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933.
[2]) E. Körner, ebenda **85**, 442, 1933.
[3]) P. Pfundt, ebenda **85**, 439, 1933.
[4]) W. Kolhörster, Phys. ZS. **27**, 62, 1926.
[5]) E. Regener, ebenda **34**, 306, 1933.
[6]) O. Mathias u. V. F. Hess, ebenda **30**, 508, 1929.

Fig. 1 zeigt den erhaltenen Reststrom in Luft und in Argon bei Drucken von 0 bis 15 Atm. Die Kurven haben im wesentlichen denselben Verlauf wie bei E. Körner in Fig. 1, bei der durch Auskleiden der Ionisationskammer mit Uranoxyd eine hohe Reststrahlung künstlich hergestellt worden war. Man erkennt deutlich das α-Maximum bei niederen Drucken. Der bemerkenswert hohe Anstieg gegen höhere Drucke muß zweifellos im Sinne der Körnerschen Ausführungen der Wirkung von β-Strahlen zugeschrieben werden. In der von Pfundt benutzten Kammer tritt der β-Strahleffekt, wenn überhaupt, nur ganz schwach auf[1]). Durch Kontrollmessungen wurde festgestellt, daß auch bei höheren Drücken der Anteil der Ultrastrahlung nicht merklich zum Ausdruck kommt. Auch die Radioaktivität der Beleuchtungsbatterie, die von E. Maier im hiesigen Institut festgestellt wurde, und über die noch berichtet werden wird, spielte bei den Messungen keine Rolle. (Nebenbei bemerkt konnte ich durch drei 100 Volt-Anodenbatterien in nächster Nähe der Ionisationskammer einen Effekt von 0,1 J in Normalluft erhalten, eine Tatsache, die zur Vorsicht beim Gebrauch von Trockenbatterien in der Nähe von Ultrastrahlungsapparaten mahnt.)

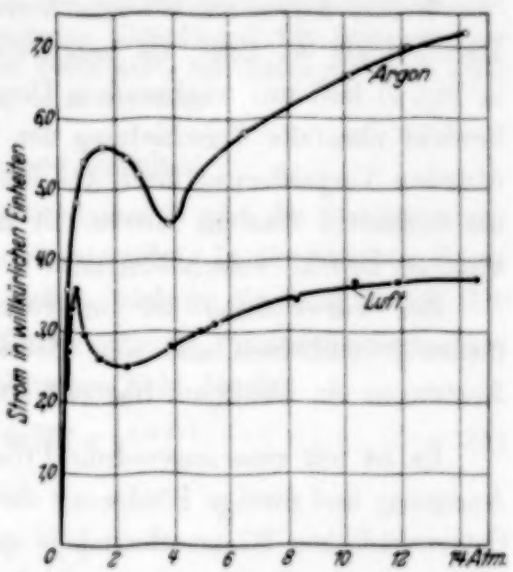


Fig. 1.

Demnach liegt die Vermutung nahe, den Grund für die Größe des β-Strahleneffektes in der besonderen Beschaffenheit des zur Herstellung der Kammer verwendeten Materials zu suchen (radioaktive Beimengungen in einem Bestandteil der Legierung?).

Für die Lage der Maxima bei höheren Drucken als bei den Messungen von Pfundt und Körner — insofern bei der natürlichen Restionisation nicht überhaupt andere Reichweiten in Frage kommen, als bei der künstlich durch bestimmte radioaktive Elemente erzeugten — erscheinen mehrere Gründe verantwortlich:

1. Die geringen Gefäßdimensionen. Um ein bestimmtes Verhältnis von Reichweite und Gefäßdimensionen zu erhalten — auf dieses allein

[1]) P. Pfundt, ZS. f. Phys. **85**, 439, 1933.

kommt es ja bei der Berechnung von J/J_0 (Körner, Kurve I in Fig. 7) an —, sind bei kleineren Gefäßen höhere Drucke notwendig als bei größeren, ebenso übrigens bei Verwendung leichteren Füllgases (Luft gegenüber CO_2 bei Körner, siehe auch Ziffer 3).

2. Die Form des Gefäßes, das hier nicht als unendlich langer Zylinder betrachtet werden darf. Kugelform des Gefäßes würde ein langsameres Ansteigen der J/J_0-Kurve mit steigendem Druck ergeben als die Zylinderform, daher Verschiebung der Maxima der Reststromkurve nach höheren Drucken. Die gedrungene Form der Kolhörsterschen Ionisationskammer dürfte in ihrer Wirkung zwischen den genannten Formen liegen.

3. Bei Argon als Edelgas herrscht Sättigung noch bis zu größeren Drucken als bei Luft, die entsprechende Jaffékurve (Körner, Kurve II in Fig. 7) fällt mit wachsendem Druck weniger steil ab als bei Luft. Dies bewirkt ebenfalls Verschiebung der Maxima nach höheren Drucken sowie überdies Vergrößerung ihrer Absolutwerte. Anderenfalls müßte bei Argon als dichterem Gas die Kurve mit ihren Extremen gegenüber Luft gegen kleinere Drucke verschoben sein.

Bei Verwendung der untersuchten Kammer zur Ultrastrahlungsmessung erscheinen also jene Betriebsdrucke vorteilhaft, bei denen der Reststrom ein Minimum hat (2,5 Atm. Luft oder 4 Atm. Argon).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. E. Regener für Anregung und stetige Förderung dieser Arbeit zu danken. Der Deutsch-Österreichischen Wissenschaftshilfe und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schulde ich Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums bzw. die Bereitstellung von Mitteln für die Untersuchung.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

Die Streuung des Lichts an angeregten Atomen.

Von **V. Weisskopf**, z. Z. in Kopenhagen[1]).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 30. Juni 1933.)

Die Berücksichtigung der endlichen Lebensdauer der Atomzustände führt zu einigen Ergänzungen in der Kramers-Heisenbergschen Streuformel, die bei Streuung an einem angeregten Atomzustand zu einer endlichen Breite der Streulinien und zu dem Auftreten von Atomfrequenzen im Streulicht von monochromatischer Strahlung führen, die nach der gewöhnlichen Streuformel nicht zu erwarten wären. Es wird eine allgemeine Streuformel für Streuprozesse höherer Ordnung aufgestellt, die Prozesse beschreibt, bei denen mehr als zwei Lichtquanten umgesetzt werden.

1. Problemstellung und Resultate.

Die Kramers-Heisenbergsche Streuformel[2]) gibt die Strahlung an, die ein Atom unter Einwirkung von Licht aussendet. In der üblichen Form lautet sie folgendermaßen: das Atom befinde sich im Zustand K mit der Energie E_K. Dann strahlt es unter der Einwirkung einer monochromatischen Lichtwelle der Frequenz ν, deren elektrisches Feld durch

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 e^{2\pi i \nu t} + \mathfrak{E}_0^* e^{-2\pi i \nu t} \tag{1}$$

gegeben ist[3]), Strahlung der Frequenz

$$\nu' = \nu + \nu_{KN} \tag{2}$$

aus, wobei

$$\nu_{KN} = \frac{1}{h}(E_K - E_N)$$

und N irgendein anderes Niveau des Atoms ist, das auch mit K identisch sein kann. Die Intensität und Polarisation des gestreuten Lichtes ist dieselbe, wie in der Strahlung eines elektrischen Oszillators derselben Frequenz, dessen elektrisches Moment die Amplitude

$$\mathfrak{C}_{KN} = \frac{1}{h} \sum_R \left\{ \frac{(\mathfrak{E}_0 \mathfrak{M}_{KR}) \mathfrak{M}_{RN}}{\nu_{RK} - \nu} + \frac{\mathfrak{M}_{KR} (\mathfrak{E}_0 \mathfrak{M}_{RN})}{\nu_{RN} + \nu} \right\} \tag{3}$$

hat. Hier bedeutet R irgendein Zwischenzustand des Atoms und $\mathfrak{M}_{KR}$ das Matrixelement des elektrischen Moments.

---

[1]) Fellow of the Rockefeller Foundation.

[2]) H. A. Kramers u. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

[3]) $\mathfrak{E}_0^*$ ist der konjugiert komplexe Wert von $\mathfrak{E}_0$.

Nach dem Streuprozeß — der Verwandlung eines Quants der Frequenz ν in eines der Frequenz ν' — befindet sich das Atom im Endzustand N. Ist die Energie des Endzustandes dieselbe, wie die des Anfangszustandes, erhalten wir die unverschobene Streustrahlung $\nu_{KN} = 0$. Ein spezieller Teil derselben ist die kohärente Streustrahlung, bei der das Endniveau mit dem Anfangsniveau identisch ist. Wenn $\nu_{KN} \neq 0$, erhalten wir in bekannter Weise den Ramaneffekt.

Die Kramers-Heisenberg-Formel [Kr.-H.-Formel[1])] bedarf in mehrerer Hinsicht einer Ergänzung: Einmal im Fall der Resonanz, d. i., wenn ν in der unmittelbaren Nähe von ν_{RK} oder ν_{NR} liegt, um das Unendlichwerden der Resonanzglieder zu vermeiden. Die Streuung wird in diesem Falle besonders intensiv und wird dann Resonanzfluoreszenz genannt. Für den Fall, daß Anfangs- und Endniveau dem Grundzustand angehören oder metastabil sind, wurde die Streuformel in der Resonanz vom Verfasser auf Grund der Diracschen Lichttheorie behandelt[2]). Es tritt dann, analog zur klassischen Theorie des gedämpften Oszillators, ein Dämpfungsglied auf. Beim Übergang vom Anfangszustand K zum Endzustand N erhalten wir eine Streuung, deren Frequenz durch (2) gegeben ist, und deren Intensität und Phase durch die Amplitude

$$\mathfrak{C}_{KN} = \frac{1}{h} \sum_R \frac{(\mathfrak{E}_0 \mathfrak{M}_{KR}) \mathfrak{M}_{RN}}{\nu_{RK} - \nu + i\Gamma_R} \tag{4}$$

bestimmt ist, wobei Γ_R das $1/4\,\pi$-fache der reziproken Lebensdauer des Zustandes R ist. In Formel (4) fehlt im Gegensatz zur (3) der entsprechende Term mit der Frequenzsumme im Nenner, da dieser bei Resonanz vom Grundzustand K aus stets gegen den anderen zu vernachlässigen ist.

Eine wesentliche Ergänzung der Kr.-H.-Formel ist weiterhin notwendig, wenn Anfangs- oder Endzustand oder beide Zustände endliche Lebensdauer haben, also angeregte Zustände sind. Die Wurzel der dann auftretenden Schwierigkeiten liegt im wesentlichen in der Definition eines angeregten Anfangszustandes, die bei genauerer Analyse im allgemeinen die Miteinbeziehung des Anregungsprozesses erfordert. Es seien zunächst in qualitativer Weise die Überlegungen angeführt, die zu einer Ergänzung der Streuformel in dieser Richtung führen.

Die Kr.-H.-Formel für einen angeregten Anfangszustand K wird dann angewendet, wenn unter einer großen Menge von Atomen eine bestimmte

---

[1]) In dieser Weise kürzen wir im folgenden das Wort „Kramers-Heisenberg-Formel" ab.

[2]) V. Weisskopf, Ann. d. Phys. **9**, 23, 1931.

Anzahl sich im stationären Zustand K befindet, was durch irgendwelche Anregungsmethoden bewirkt wird. Die genauere Analyse zeigt jedoch, daß nicht alle Anregungsarten eine Wirkung hervorrufen, bei der man in einwandfreier Weise behaupten kann, daß sich tatsächlich Atome im angeregten Zustand befinden. Im Falle, daß letzteres zutrifft, müssen alle Reaktionen der angeregten Atome unabhängig von der Art des speziellen Anregungsprozesses sein und dürfen nur von der Besetzungszahl der angeregten Zustände abhängen. Nun erweist es sich sofort, daß z. B. die Anregung mit einer streng monochromatischen Lichtquelle dieser Forderung nicht genügt, da die hierdurch hervorgerufene Ausstrahlung nur die eingestrahlten Frequenzen enthalten darf und somit von der speziellen Art der Anregung abhängt (es werden die Emissionslinien nicht mit ihrer vollen Breite auftreten können). Der Zustand, in den die Atome durch derartige spezielle Anregungen versetzt werden, ist nicht das erwartete „Gemenge" von angeregten und nicht angeregten Zuständen — das eine Unabhängigkeit der Phasen sämtlicher auftretender Zustände erfordert —, sondern eine ganz spezielle Kombination der der Zustände mit gegebenen, von der Anregung abhängigen Phasenrelationen[1]). Es wird daher in dieser Arbeit eine allgemeine Streuformel abgeleitet, die direkt von den Anregungsbedingungen des Anfangszustandes K abhängt.

Es zeigt sich aber, daß gewisse Anregungsarten tatsächlich imstande sind, die Atome in den angeregten Zustand zu versetzen, so daß deren Reaktionen, wie Strahlung oder Streuung, nicht vom Anregungsprozeß abhängen. Das trifft z. B. zu, wenn die Anregung durch inkohärentes Licht durchgeführt wird, dessen Spektrum sich mit gleichmäßiger Intensität über die Umgebung der Resonanzstelle erstreckt, was man auch ganz allgemein sehen kann, wie im folgenden gezeigt wird. Dasselbe gilt auch bei einer äquivalenten Anregung durch andere Mittel, wie z. B. Elektronenströme oder thermische Stöße, die ebenso imstande sind, alle möglichen Energiequanten in der Nähe der Resonanz in inkohärenter Weise abzugeben. Die Anwendung von Resultaten, die für optische Anregung gegeben sind, auf andere Anregungsarten, wird im Abschnitt III ausführlicher behandelt. Ist der betrachtete Zustand richtungsentartet, so ist es weiterhin notwendig, vorauszusetzen, daß die anregenden Wirkungen räumlich isotrop sind, um einwandfrei Atome in allen Komponenten des Zustandes zu erhalten, was nur dann wirklich zutrifft, wenn keine Phasenbeziehungen zwischen den entarteten Komponenten bestehen.

[1]) Siehe auch zu diesem Fragenkomplex: V. Weisskopf, Phys. ZS. d. Sowjetunion, im Erscheinen.

Wir beweisen nun, daß eine Strahlung mit einem kontinuierlichen Spektrum in der Umgebung der Resonanzstelle ein wirkliches „Gemenge" aus angeregten und nicht angeregten Atomen erzeugt. Betrachten wir die Anregung eines Atoms unter der Einstrahlung von Licht der Frequenz ν. Unter dem Einfluß der Feldstärke (1) wird die Eigenfunktion ψ_A des Grundzustandes A übergeführt in

$$\psi = \psi_A e^{\frac{2\pi i}{h} E_A t} + \frac{1}{2h} \sum_K (\mathfrak{M}_{AK} \mathfrak{E}_0) \psi_K \left[\frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_A + h\nu)t}}{\nu_{KA} - \nu + i\Gamma_K} + \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_A - h\nu)t}}{\nu_{KA} + \nu + i\Gamma_K} \right].$$

Dieser Ausdruck ist für den Nichtresonanzfall, wo man die Γ_K vernachlässigen kann, identisch mit dem von Schrödinger in seiner Dispersionstheorie berechneten[1]); die Ergänzung für den Resonanzfall ergibt sich sinngemäß in Analogie zu (4). Um die Betrachtung etwas einfacher zu gestalten, nehmen wir an, ν sei so nahe an einer Resonanzfrequenz ν_{KA}, daß man in der Summe über K nur ein Glied betrachten braucht (das Niveau K sei unentartet):

$$\psi = \psi_A e^{\frac{2\pi i}{h} E_A t} + \frac{1}{2h} (\mathfrak{M}_{AK} \mathfrak{E}_0) \psi_K \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_A + h\nu)t}}{\nu_{KA} - \nu + i\Gamma_K}. \tag{5}$$

Im Gegensatz zu dieser speziellen Form läßt sich ein Gemenge aus angeregten und nichtangeregten Zuständen nicht durch *eine* Funktion beschreiben, da die Phasendifferenzen zwischen den Niveaus grundsätzlich unbestimmt sind. Jede beliebig angenommene Phase würde eine andere Zustandsfunktion ergeben. Die Eigenschaften eines Gemenges lassen sich beschreiben durch eine Zusammenfassung aller möglichen Zustandsfunktionen, die durch die verschiedenen Phasenbeziehungen entstehen; unter Zusammenfassung ist hierbei verstanden: Der Erwartungswert oder die Wahrscheinlichkeit irgendeiner Größe des betrachteten Gemenges ist das Mittel aus den Werten, die aus allen zusammengefaßten Funktionen resultieren. Wir schreiben dies in folgender Weise:

$$(\psi') = \left(\psi_A e^{\frac{2\pi i}{h} E_A t} + c_K e^{i\delta_K} \psi_K e^{\frac{2\pi i}{h} E_K (t - t_0)} e^{-2\pi \Gamma_K (t - t_0)} \right)_{\delta_K, t_0}, \tag{6}$$

wobei der Index an der Klammer bedeutet, daß die Zusammenfassung aller Werte von δ_K zu nehmen ist. Der Faktor von ψ_K ist noch, um die Abklingung von ψ_K zu berücksichtigen, mit $e^{-2\pi \Gamma_K (t - t_0)}$ multipliziert. Da in Wirklichkeit kein Zeitpunkt t_0 ausgezeichnet ist, in dem die Atome im angeregten Zustande sind, muß konsequenterweise auch über t_0 gemittelt werden. Der Faktor von ψ_A ist gleich 1 gewählt, da im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit, das Atom im Grundzustand zu treffen, kaum von 1 abweichen wird ($|c_K^2| \ll 1$).

Wir suchen nun eine Intensitätsverteilung, die bei Einwirkung auf die Atome einen Zustand erzeugt, der mit dem Gemenge (6) identisch ist. Hierzu geben wir erst eine Strahlung an, die die spezielle Zustandsfunktion

$$\psi' = \psi_A e^{\frac{2\pi i}{h} E_A t} + c_K e^{i\delta_K} \psi_K e^{\frac{2\pi i}{h} E_K t} e^{-2\pi \Gamma_K (t - t_0)}$$

---

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.

erzeugt. Dies ist eine Strahlung mit kontinuierlichem Spektrum um das Resonanzgebiet ν_{KA} mit konstanter Intensitätsverteilung, aber mit einer ganz speziellen Phasenverteilung, deren elektrischer Vektor

$$\mathfrak{E} = e^{i\delta_K}\left(\int \mathfrak{E}_0' e^{2\pi i\nu(t-t_0)}\,\mathrm{d}\nu + \int \mathfrak{E}_0' e^{-2\pi i\nu(t-t_0)}\,\mathrm{d}\nu\right) \tag{7}$$

ist, wobei $\mathfrak{E}_0'$ reell und in der Umgebung der Resonanzstelle konstant ist. Die Integrale sind über ein Gebiet um ν_{KA} zu erstrecken, das groß gegen die Linienbreite ist. Da die äußeren Partien des Gebietes nicht mehr viel ausmachen, darf man ohne großen Fehler die Grenzen des Integrals von 0 bis $+\infty$ erstrecken. Wir erhalten dann nach (5):

$$\psi = \psi_A e^{\frac{2\pi i}{h}E_A t} + \frac{1}{2h}(\mathfrak{M}_{KA}\mathfrak{E}_0')\, e^{i\delta_K}\psi_K \int_0^{+\infty} \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(E_A+h\nu)(t-t_0)}}{\nu_{KA}-\nu-i\Gamma_K}\,\mathrm{d}\nu$$

$$= \psi_A e^{\frac{2\pi i}{h}E_A t} + c_K e^{i\delta_K}\psi_K e^{\frac{2\pi i}{h}E_K(t-t_0)} e^{-2\pi\Gamma_K(t-t_0)},\quad c_K = \frac{1}{2h}(\mathfrak{M}_{KA}\mathfrak{E}_0')$$

auf Grund der Beziehung

$$\int_0^{+\infty} \frac{e^{2\pi i\nu t}}{\nu_0-\nu+i\Gamma}\,\mathrm{d}\nu = e^{(2\pi i\nu_0-2\pi\Gamma)t} \quad \text{für } \Gamma \ll \nu_0.$$

Um das Gemenge (6) zu erhalten, müssen wir somit Strahlungen der Art (7) mit beliebigen δ_K und t_0 zusammenfassen; wir zeigen nun, daß dies identisch ist mit einer inkohärenten Strahlung konstanter Intensität in allen Frequenzen, wobei es natürlich im wesentlichen nur auf die Umgebung von ν_{KA} ankommt. Die inkohärente Strahlung ist dadurch definiert, daß die Phasen der Strahlung in jedem Frequenzintervall $\mathrm{d}\nu$ voneinander unabhängig sind, was z. B. dadurch zum Ausdruck kommt, daß die Intensität der Gesamtstrahlung gleich ist der Summe der Intensitäten in den einzelnen Frequenzintervallen. Die Intensität der Gesamtstrahlung ist durch das Absolutquadrat von $\mathfrak{E}$, gemittelt über alle δ_K und t_0 gegeben; es muß somit gelten

$$\overline{|\mathfrak{E}|^2} = \int \mathfrak{E}_0'^2\,\mathrm{d}\nu. \tag{8}$$

Nach (7) ist nun

$$|\mathfrak{E}|^2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{E}_0' e^{2\pi i\nu(t-t_0)} e^{2\pi i\nu'(t-t_0)}\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\nu'.$$

Nach einer Mitteilung über t_0 wird das Produkt der e-Potenzen zu einer δ-Funktion $\delta(\nu-\nu')$, woraus die Beziehung (8) unmittelbar folgt.

Ist der angeregte Zustand K entartet, so enthält das Gemenge (6) die Funktionen sämtlicher Komponenten mit beliebigen Phasendifferenzen. Es läßt sich in analoger Weise zeigen, daß dieses Gemenge im Falle von Richtungsentartung durch eine allseitig isotrope Einstrahlung inkohärenten Lichtes erzeugt wird, während im nichtentarteten Fall die räumliche Orientierung der Strahlung unwesentlich ist.

Wir betrachten nun die Streuung an einem angeregten Atomzustand. Die hier notwendigen Ergänzungen zur Kr.-H.-Formel beruhen wesentlich auf der Energieunbestimmtheit eines Zustandes mit endlicher Lebensdauer τ_K, dessen Energie nur bis auf den Fehler $\Delta E \sim \frac{h}{\tau_K}$ gegeben sein kann. Während bei Resonanzprozessen (Emission und Absorption), diese Unbestimmtheit nur kleine Abweichungen, wie die natürliche Linienbreite, verursacht und in größerer Distanz von der normalen Linie nur Effekte kleinerer Größenordnung hervorruft, spielt die Termunschärfe (die in der Kr.-H.-Formel natürlich nicht enthalten ist) bei Nichtresonanzprozessen (Dispersion, Ramanstreuung) eine größere Rolle, da die Intensität dieser Prozesse selbst von kleinerer Größenordnung ist.

Ebenso, wie in der Theorie der natürlichen Breite von Emissionslinien, ist es hier vorteilhaft, die Terme des Atoms nicht als diskret anzusehen, sondern als ein kontinuierliches Spektrum, dessen Gewichtsverteilung um die Termschwerpunkte konzentriert ist in solcher Weise, daß die Halbwertsbreite jedes Terms gleich seiner Dämpfungskonstante Γ ist. (Dämpfungskonstante nennen wir das $^1/_4\pi$-fache seiner reziproken Lebensdauer.) Man erhält dann alle durch die Dämpfung verursachten Erscheinungen, wenn man auf dieses Termspektrum die unveränderte Bohrsche Frequenzbedingung bzw. die unveränderte Kr.-H.-Streuformel anwendet. Die Streuung eines solchen Systems wird vor allem dadurch modifiziert, daß die Energie des Anfangs- und Endterms nicht genau angegeben werden kann. Dies hat zur Folge, daß die Energiebedingung (2) nicht exakt gelten kann. Die gestreute Linie ist somit gegen die eingestrahlte verbreitert, und zwar ist die Breite der gestreuten Linie bei monochromatischer Einstrahlung gleich der Summe der Breiten von Anfangs- und Endzustand[1]), analog zu der entsprechenden Zusammensetzung der Termbreiten zu der Linienbreite ihrer Kombinationslinie[2]). Fig. 1 soll dies veranschaulichen: Die Terme

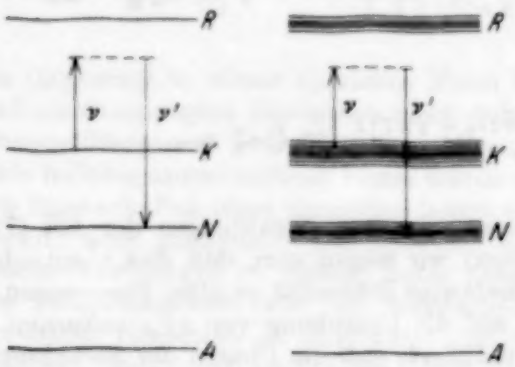


Fig. 1a.

Fig. 1b.

[1]) Dies wurde auch von H. Casimir, ZS. f. Phys. **77**, 811, 1932, aus der Diracschen Strahlungstheorie abgeleitet. Die hier gegebene Behandlung geht über die zitierte insoweit hinaus, als der Einfluß der Anregungsbedingungen des Anfangszustandes mit berücksichtigt wird.

[2]) Siehe V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 54, 1930.

sind durch horizontale Striche angedeutet, deren Höhe ihre Energie angibt; die aufwärts gerichteten Pfeile bedeuten die eingestrahlte Frequenz, die abwärts gerichteten die gestreuten Frequenzen. Fig. 1a stellt die Streuung der Frequenz ν vom Niveau K zum Niveau N nach der Kr.-H.-Formel dar. Die ausgestrahlte Frequenz ist durch die Distanz vom oberen Ende der eingestrahlten Frequenz zu irgendeinem tiefer liegenden Niveau gegeben. Fig. 1b stellt dieselbe Streuung unter Berücksichtigung der Termunschärfe dar. Es gibt nun viele Möglichkeiten für die Höhe des Anfangs- und Endterms, deren Wahrscheinlichkeit von der Entfernung von den Termschwerpunkten abhängt, wodurch die Verbreiterung der Streulinie entsteht.

Man könnte vielleicht einen Widerspruch vermuten, wenn man dieses Ergebnis auf die kohärente Streustrahlung anwendet. Wie kann das ausgestrahlte Licht mit dem eingestrahlten kohärent sein, wenn es in der Frequenz nicht genau übereinstimmt? Die Interferenzfähigkeit ist jedoch nur an die Gleichheit der Wellenlänge gebunden. Der Wellenzug, der von dem Atom ausgesendet wird, kann wohl in fester Phasenbeziehung zum eingestrahlten Licht stehen; da der streuende Zustand aber nur während seiner kurzen Verweilzeit existiert, ist jener Streuwellenzug endlich und erscheint daher als nicht monochromatisch.

Die Termverbreiterung ruft nicht nur eine Breite der Streulinie hervor, sie gibt auch zu dem Auftreten von ganz neuen Frequenzen im Streulicht eines Atoms Anlaß, die in der Kr.-H.-Formel nicht enthalten sind: Wenn Licht der Frequenz ν auf ein Atom im Zustand K fällt, so spielen im allgemeinen große Abweichungen des Anfangszustandes K von der mittleren Höhe wegen ihrer überaus kleinen Wahrscheinlichkeit keine Rolle. Beträgt die Abweichung aber gerade $\Delta = \nu_{RK} - \nu$, wobei R ein anderes Niveau des Atoms ist, so kann die Frequenz ν, von dort beginnend, das Zwischenniveau R direkt erreichen, so daß die Frequenz ν_{RN} in Resonanz ausgestrahlt wird, was eine relativ viel größere Intensität zur Folge hat. Hierdurch wird die kleine Wahrscheinlichkeit des so stark verschobenen Anfangszustandes gerade kompensiert, so daß diese anomale Streuung größenordnungsmäßig mit gleicher Intensität auftritt, wie die übliche Streuung. Das Streulicht einer Frequenz ν an einem angeregten Atom enthält also neben der Rayleighschen und Ramanstreuung auch noch Eigenfrequenzen des Atoms. Die quantitativen Einzelheiten werden in Abschnitt IV berechnet.

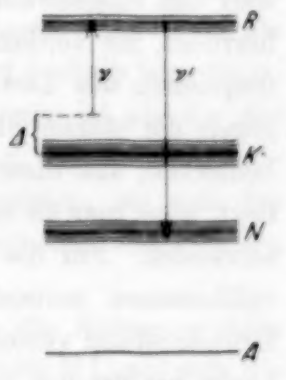


Fig. 1c.

Die Intensität der anomalen Streuung ist proportional zur Breite des Anfangszustandes K, da das Gewicht weit außerhalb des Schwerpunktes liegender Termwerte proportional zur Termbreite ist. Daraus folgt, was aus Fig. 1c auch direkt ersichtlich ist, daß die anomale Streuung am Grundzustand nicht auftreten kann. Es sei noch betont, daß zur Gültigkeit aller jener Schlußfolgerungen es notwendig ist, daß sich das Atom im oben beschriebenen Sinne im angeregten Zustand befindet, daß also die Anregungsquelle imstande ist, ein kontinuierliches Energiespektrum abzugeben. Es ist klar, daß in jenem Fall, wo gar nicht die Möglichkeit besteht, einen stark von der mittleren Höhe abweichenden Anfangszustand anzuregen, die anomale Streuung nicht auftreten kann. Ebenso kann bei der gewöhnlichen Streulinie $\nu' = \nu + \nu_{KN}$ die Breite des Anfangszustandes nur dann zur Breite der gestreuten Linie beitragen, wenn auch wirklich das Anfangsniveau in seiner vollen Breite angeregt wird. Wird z. B. die Anregung durch eine monochromatische Lichtquelle durchgeführt, deren Breite selbst viel kleiner als die Termbreite des Anfangsniveaus ist, so kann die Streuung nur von den hierdurch angeregten Teilen des Anfangsterms ausgehen. Die Streulinie wird dann nur durch das Endniveau verbreitert.

Auf eine scheinbar ähnliche Ausstrahlung der Atomfrequenzen bei Einstrahlung einer beliebigen Frequenz ν hat Halpern[1]) hingewiesen. Er zeigte, daß schon in der klassischen Theorie (also auch bei Streuung am Grundzustand) neben den Streufrequenzen $\nu' = \nu + \nu_{KN}$ auch noch die Eigenfrequenzen des Atoms mit derselben Stärke auftreten müßten, weil das eingestrahlte Licht der Frequenz ν, das ja selbst von Atomen herrührt, nie vollkommen monochromatisch ist und daher auch die Eigenfrequenzen des Atoms enthalten müsse, wobei sich die schwache Intensität gegen die starke Streuung im Resonanzfall kompensiert. Hierzu ist zu bemerken, daß diese Erscheinung durchaus im Rahmen der Kr.-H.-Formel liegt, wenn man sie auf die Streuung von nicht monochromatischer Strahlung anwendet. Für die anomale Streuung ist es aber wesentlich, daß sie bei vollkommen monochromatischer Einstrahlung auftreten muß und am Grundzustand verschwindet. In Wirklichkeit hat der Halperнsche Effekt kaum praktisches Interesse, da in jedem Gas, dessen Dichte so groß ist, um überhaupt Streuung außerhalb der Resonanz zu beobachten, die Eigenfrequenzen aus der einfallenden Strahlung sofort vollkommen herausabsorbiert werden.

---

[1]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **67**, 523, 1931.

Der experimentelle Nachweis der anomalen Streuung ist wohl erschwert durch die Reabsorption der ausgestrahlten Eigenfrequenzen. Die Beobachtung von Streueffekten außerhalb der Resonanz erfordert so hohen Gasdruck, daß nur Atomfrequenzen in der Streuung beobachtet werden können, die zu unbesetzten Endniveaus führen. Andererseits kann ihre Intensität dadurch erhöht werden, daß die Breite des Anfangsniveaus durch andere die Lebensdauer verkürzende Ursachen, wie die Stöße mit Nachbaratomen, meist sehr stark vergrößert wird, so daß z. B. die Rotationsniveaus eines Moleküls eine recht intensive anomale Streuung liefern könnten, obwohl ihre rein optisch berechnete Breite sehr klein ist.

Im Resonanzfall fällt die anomale Streuung der Resonanzfrequenz mit der Kr.-H.-Streuung zusammen. Die Intensitätsverteilung in der gestreuten Linie ist dann recht kompliziert [Formel (45)], und hängt von den drei Breiten des Anfangs-, Zwischen- und Endniveaus ab. In dem Grenzfall, für den die Breite des Anfangs- und Endzustandes verschwindet (Grundzustand), wird die Streulinie unendlich scharf.

Um die Streuung an einem angeregten Atom ganz allgemein zu behandeln, ist es nach dem vorhergehenden notwendig, die Anregung des Anfangszustandes und entsprechend den Übergang des angeregten Endzustandes in den Grundzustand mit in Betracht zu ziehen. Der Einfachheit halber sei angenommen, daß die Anregung direkt vom Grundzustand aus geschieht und der Endzustand unmittelbar in den Grundzustand (oder in einen metastabilen Zustand) übergeht. Wir behandeln daher in den nächsten Abschnitten den mehrfachen Streuprozeß von dem Verlassen des Grundzustandes an bis zum Wiedererreichen desselben (oder eines metastabilen Zustandes). Die Auszeichnung des Grundzustandes durch seine Wahl als Anfangs- und Endniveau eines höheren Streuprozesses ist deshalb berechtigt, weil seine Lebensdauer im allgemeinen wesentlich länger ist als die der andern vorkommenden Niveaus[1]). Die Unterbrechung des an sich fortlaufend sich wiederholenden Prozesses an den Zeitpunkten, wo sich das Atom im Grundzustand befindet, ist daher sicher nicht mit einer wesentlichen Änderung des Phänomens verbunden.

Wir werden der Einfachheit halber im folgenden die Anregung stets durch Licht vornehmen. Wir zeigen jedoch im Abschnitt III, wie sich die

[1]) Die einzigen Ausnahmen mit praktischer Bedeutung sind jene Atome oder Moleküle, deren Anfangszustand entartet ist und bei denen die Lebensdauer der Komponenten durch Stoßüberführung in die anderen wesentlich verkürzt ist. Auf diese Fälle sind die folgenden Formeln tatsächlich nicht anwendbar. Man wird jedoch nicht fehl gehen, wenn man in diesen Fällen den Grundzustand wie einen thermisch angeregten Zustand mit endlicher Lebensdauer behandelt.

Resultate leicht auf andere Anregungsarten übertragen lassen, deren Wirkungen bis auf die Auswahlregeln im wesentlichen äquivalent mit der Strahlung sind.

II. Mehrfache Streuformel.

Wir verstehen unter einem mehrfachen Streuprozeß einen Vorgang, bei dem ein Atom eine Anzahl Lichtquanten in andere mit gleicher oder verschiedener Frequenz und Richtung verwandelt, wobei die Gesamtenergie von Atom und Lichtquanten erhalten bleibt. Dieser Prozeß kann auch mit einer Änderung des Atomzustandes verbunden sein. Um die Kr.-H.-Formel auf mehrstufige Streuprozesse zu erweitern, drücken wir die Streustrahlung nicht durch die Amplitude $\mathfrak{C}_{KN}$ nach (3) aus, sondern durch die Wahrscheinlichkeit W_{KN} eines Streuprozesses in der Zeiteinheit, der mit einem Übergang des Atoms vom Niveau K zum Niveau N verbunden ist; das einfallende Licht habe die Frequenz ν, den Ausbreitungsvektor $\mathfrak{k}$ im Raumwinkelelement $\mathrm{d}\Omega$ und die Polarisationsrichtung $\mathfrak{e}$; das gestreute Quant sei durch die Größen ν', $\mathfrak{k}'$, $\mathrm{d}\Omega'$, $\mathfrak{e}'$ bestimmt. Dann ergibt sich aus (3)

$$W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}')\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\nu'\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}\Omega' = \frac{16\pi^4}{h^4}\,\varrho(\nu, \mathfrak{k})\,\sigma(\nu'\mathfrak{k}')$$

$$\cdot\left|\sum_R\left\{\frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')}{\nu_{RK}-\nu}+\frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e}')(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e})}{\nu_{RK}+\nu'}\right\}\right|^2\delta(\nu'-\nu-\nu_{KN})\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\nu'\,\mathrm{d}\Omega\,\mathrm{d}\Omega'. \quad (9)$$

$\varrho(\nu, \mathfrak{k})\,\mathrm{d}\nu\,\mathrm{d}\Omega$ ist die Strahlungsdichte des einfallenden Lichtes im Frequenzintervall zwischen ν und $\nu+\mathrm{d}\nu$ in der Richtung $\mathfrak{k}$ des Raumwinkelelements $\mathrm{d}\Omega$ und mit der Polarisation $\mathfrak{e}$. $\sigma(\nu', \mathfrak{k}')$ ist durch

$$\sigma(\nu', \mathfrak{k}') = \frac{h\nu'^3}{c^3} + \varrho(\nu', \mathfrak{k}') \quad (10)$$

gegeben. $\delta(\ldots)$ ist die in bekannter Weise definierte Diracsche δ-Funktion. Wir verwenden diese etwas ungewohnte Schreibweise wegen ihrer Symmetrie in den beiden Frequenzen ν und ν'. Die Einführung der δ-Funktion erlaubt es, die in (2) und (3) enthaltenen Aussagen in eine Formel zu vereinigen. Bei gewöhnlichen, in Laboratorien vorkommenden Strahlungsdichten kann man in (10) $\varrho(\nu', \mathfrak{k}')$ gegen den anderen Term vernachlässigen — er stellt jene Strahlungsdichte dar, bei der die erzwungene Emission gleich der spontanen wird —, $\sigma(\nu', \mathfrak{k}')$ ist dann von $\mathfrak{k}'$ unabhängig, so daß wir im folgenden meistens $\sigma(\nu')$ schreiben.

Wir betrachten nun allgemein ein Atom im Grundzustand A unter der Einwirkung von Strahlung und fragen nach der Wahrscheinlichkeit, daß es in der Zeiteinheit je ein Quant der Frequenzen $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_l$ aus

der Strahlung entnimmt und je ein Quant der Frequenzen $\nu_1', \nu_2', \ldots, \nu_{l'}'$ ausstrahlt und sich nachher wieder im Grundzustand A (oder in einem metastabilen Zustand M) befindet[1]). Da die Energie des Grundzustandes genau bestimmt ist, gilt der Energiesatz

$$\sum_i \nu_i - \sum_j \nu_j' = 0 \quad (\nu_{MA}). \tag{11}$$

Es sei bemerkt, daß die Lebensdauer des Grundzustandes infolge der vorhandenen Strahlungsdichte nicht unendlich ist, so daß auch für dessen Energie eine Unbestimmtheit vorhanden sein muß. Wir nehmen jedoch wieder an, daß die vorhandenen Strahlungsdichten oder Anregungsquellen nur so schwach sind, daß die Anregungswahrscheinlichkeit klein gegen die spontane Emissionswahrscheinlichkeit ist. Dann ist auch die Lebensdauer des Grundzustandes groß gegen die der angeregten, und wir können die dadurch hervorgerufene Energieunschärfe vernachlässigen.

Nach der Theorie des Strahlungsgleichgewichtes muß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Atom in der Zeiteinheit die Lichtquanten mit den Frequenzen $\nu_1 \ldots \nu_l$ und den Ausbreitungsvektoren $\mathfrak{k}_1 \ldots \mathfrak{k}_l$ (Einheitsvektoren) aus der Strahlung entnimmt und die Lichtquanten $\nu_1', \ldots, \nu_{l'}', \mathfrak{k}_1' \ldots \mathfrak{k}_{l'}'$ abgibt und das Atom vom Zustand A in den Zustand M gelangt, die Form haben:

$$\begin{aligned} &W_{AM}(\nu_1, \mathfrak{k}_1 \ldots \nu_l, \mathfrak{k}_l;\ \nu_1', \mathfrak{k}_1' \ldots \nu_{l'}' \mathfrak{k}_{l'}')\ \mathrm{d}\nu_1 \ldots \mathrm{d}\nu_{l'}'\ \mathrm{d}\Omega_1 \ldots \mathrm{d}\Omega_{l'}' \\ &= \varrho(\nu_1, \mathfrak{k}_1) \ldots \varrho(\nu_l, \mathfrak{k}_l)\, \sigma(\nu_1', \mathfrak{k}_1') \ldots \sigma(\nu_{l'}', \mathfrak{k}_{l'}')\, |\Phi_{AM}(\nu_1, \mathfrak{k}_1 \ldots \nu_{l'}', \mathfrak{k}_{l'}')|^2 \\ &\cdot \delta\left(\sum_i \nu_i - \sum_j \nu_j' + \nu_{AM}\right) \mathrm{d}\nu_1 \ldots \mathrm{d}\nu_{l'}'\, \mathrm{d}\Omega_1 \ldots \mathrm{d}\Omega_{l'}'. \end{aligned} \tag{12}$$

ϱ und σ sind die in I definierten Strahlungsdichten, $\delta(\ldots)$ ist die bekannte Diracsche δ-Funktion, die man hier praktisch einführt und so die Nebenbedingung (11) erspart. Von Φ_{AM} ist auf Grund des Strahlungsgleichgewichtes nur zu verlangen, daß es dieselbe Form für den umgekehrten Prozeß hat, wo $\nu_1' \ldots \nu_{l'}'$ eingestrahlt und $\nu_1 \ldots \nu_l$ ausgestrahlt wird. Wir geben nun die Größe Φ_{AM} an, die sich aus einer naheliegenden Verallgemeinerung der Kr.-H.-Streuformel oder auch auf dieselbe Weise wie letztere aus der Diracschen Strahlungstheorie ergibt.

Hierzu bilden wir die Frequenzsummen $\Theta_k^{(p)}$, $k = 1, 2 \ldots z-1$, $p = 1, 2 \ldots z!$, $z = l + l'$, auf folgende Weise: man ordne die z-Frequenzen ν_i, ν_j', die bei der Streuung umgesetzt werden, in irgendeiner

[1]) Die mehrfache Streuung ist in etwas speziellerer Weise bereits von P. Güttinger, Helv. Phys. Acta **5**, 237, 1932 behandelt worden. Es werden dort nur die Umsätze von drei Lichtquanten ohne Berücksichtigung der Dämpfung gerechnet. Den speziellen Fall der Absorption zweier gleicher Lichtquanten und der Emission eines Lichtquants, dessen Frequenz doppelt so groß ist, behandelte J. Blaton, ZS. f. Phys. **69**, 835, 1931.

beliebigen Reihenfolge p an, was auf $z!$ Weisen möglich ist. Dann bilde man die Partialsummen der ersten k-Frequenzen jeder Reihenfolge p und erhält $\Theta_k^{(p)}$, wenn man Absorptionsfrequenzen ν_i negativ, Emissionsfrequenzen ν_j' positiv rechnet:

$$\Theta_k^{(p)} = \sum_{s=1}^{k} \pm \nu_{s\,(p)}. \tag{13}$$

Die Frequenz $\nu_{s\,(p)}$ ist jene, die in der p-ten Anordnung an der s-ten Stelle steht. Mit Hilfe dieser Größen gilt:

$$\Phi_{AM} = 2\pi \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^{z/2} \cdot \sum_{R_1} \cdots \sum_{R_{z-1}} \sum_{p=1}^{z!} \frac{(\mathfrak{M}_{A R_1}\, \mathfrak{e}_{1\,(p)})\,(\mathfrak{M}_{R_1 R_2}\, \mathfrak{e}_{2\,(p)}) \cdots (\mathfrak{M}_{R_{z-1} M}\, \mathfrak{e}_{z\,(p)})}{(\nu_{R_1 A} + \Theta_1^{(p)} + i\Gamma_{R_1})\,(\nu_{R_2 A} + \Theta_2^{(p)} + i\Gamma_{R_2}) \cdots (\nu_{R_{z-1} A} + \Theta_{z-1}^{(p)} + i\Gamma_{R_{z-1}})}. \tag{14}$$

$\mathfrak{e}_{s\,(p)}$ ist die Polarisationsrichtung des Lichtquants der Frequenz $\nu_{s\,(p)}$. Die Dämpfungskonstanten Γ_{R_n} sind das $1/4\,\pi$-fache des reziproken Wertes der Lebensdauer des Zustandes R_n:

$$\Gamma_{R_n} = \frac{1}{4\pi} \sum_N U_{R_n N}, \tag{15}$$

wobei über alle von R_n ausgehenden Übergangswahrscheinlichkeiten $U_{R_n N}$ zu summieren ist. $R_1 \ldots R_{z-1}$ sind irgendwelche Atomniveaus, die Zwischenniveaus des Streuprozesses. Die mehrfache Summe in (14) ist zu erstrecken über alle möglichen Kombinationen der $z-1$-Zustände und über die $z!$ Reihenfolgen p.

Wir zeigen zuerst, wie der Ausdruck (14) in die Kr.-H.-Formel (9) übergeht, wenn es sich um die Streuung einer einzelnen Frequenz am Grundzustand A handelt, bei einem Übergang zu einem anderen stabilen Zustand M.

Ausdruck (12) lautet für diesen Fall spezialisiert:

$$W_{AM}(\nu, \mathfrak{k};\, \nu' \mathfrak{k'})\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\nu'\, \mathrm{d}\Omega\, \mathrm{d}\Omega'$$
$$= \varrho(\nu, \mathfrak{k})\, \sigma(\nu', \mathfrak{k'})\, |\Phi_{AM}|^2\, \delta(\nu - \nu' + \nu_{AM})\, \mathrm{d}\nu\, \mathrm{d}\nu'\, \mathrm{d}\Omega\, \mathrm{d}\Omega'. \tag{16a}$$

In Φ_{AM} ist zu setzen:

$$z = 2, \quad \Theta_1^{(1)} = -\nu, \quad \Theta_1^{(2)} = \nu', \quad \mathfrak{e}_{1\,(1)} = \mathfrak{e}, \quad \mathfrak{e}_{1\,(2)} = \mathfrak{e}',$$

wodurch man erhält:

$$\Phi_{AM} = \frac{16\,\pi^4}{h^4} \sum_R \left\{ \frac{(\mathfrak{M}_{AR}\, \mathfrak{e})\,(\mathfrak{M}_{RM}\, \mathfrak{e})}{\nu_{RA} - \nu + i\Gamma_R} + \frac{(\mathfrak{M}_{AR}\, \mathfrak{e}')\,(\mathfrak{M}_{RM}\, \mathfrak{e})}{\nu_{RA} + \nu' + i\Gamma_R} \right\}. \tag{16b}$$

Wie man leicht sieht, ist somit (16) im Nichtresonanzfall, bei dem man Γ_R gegen die Frequenzdifferenzen im Nenner vernachlässigen darf, mit (9), im Resonanzfall mit (4) gleichwertig.

III. Mehrstufige Streuformel und Diracsche Lichttheorie.

Die mehrstufige Streuformel (12), (14) stellt eine sinngemäße Verallgemeinerung der Kr.-H.-Streuformel dar, deren Ableitung mit Hilfe der Diracschen Strahlungstheorie durchführbar ist. Wir werden die Ableitung hier nicht explizit durchführen, da diese Theorie bei Berücksichtigung der Dämpfung sehr umständlich zu handhaben ist und bekanntlich infolge der in ihr auftretenden unendlichen Linienverschiebungen gar nicht in sich geschlossen ist. Um aber den Bau von (14) verständlich zu machen, beschränken wir unsere Ableitung auf den Nichtresonanzfall, der dadurch definiert ist, daß alle $\Theta_k^{(p)}$ so weit entfernt von den Termwerten $\nu_{Rk\,A}$ liegen, so daß die Dämpfungsglieder neben den Summen $\nu_{Rk\,A} + \Theta_k^{(p)}$ zu vernachlässigen sind. In diesem Fall läßt sich (14), ebenso wie die Kr.-H.-Formel aus den höheren Näherungen der Diracschen Strahlungstheorie berechnen, wenn man, wie in der Diracschen Ableitung der Kr.-H.-Formel, die Glieder wegstreicht, die zu unphysikalischen Folgerungen führen und die bekannte Divergenz hervorrufen[1]).

Wir betrachten mit Dirac das Atom und das Strahlungsfeld zusammen als ein System, wobei die Wechselwirkungsenergie als Störung betrachtet wird. Ein Zustand des ungestörten Gesamtsystems ist dann gegeben durch Angabe des Niveaus, in dem sich das Atom befindet, und durch Angabe der Lichtquantenzahlen in jeder Eigenfrequenz ν_ϱ des Strahlungsfeldes. Wir vereinigen diese Angaben vorläufig in einen Index n und erhalten für die Wahrscheinlichkeit $|a_n|^2$ des Zustandes n bei Berücksichtigung der Wechselwirkung die bekannten Gleichungen

$$\frac{h}{2\pi i}\dot{a}_n = \sum_{n'} V_{nn'} a_{n'} e^{2\pi i \nu_{nn'} t}, \tag{17}$$

wobei $V_{nn'}$ das Matrixelement der Wechselwirkungsenergie für die Zustände n und n' des Gesamtsystems und $h\nu_{nn'}$ die Energiedifferenz dieser Zustände ist. Wenn zur Zeit $t = 0$ der Zustand $n = 0$ realisiert ist, ($a_n = \delta_{0n}$ für $t = 0$) erhält man in erster Näherung:

$$a_n = a_n^{(1)} = V_{n0}\,\frac{e^{2\pi i \nu_{n0} t} - 1}{h\,\nu_{n0}};$$

[1]) Im Spezialfall $L = 3$ ist die hier gegebene Ableitung identisch mit der von Güttinger, l. c.

in zweiter Näherung $a_n = a_n^{(1)} + a_n^{(2)}$

$$a_n^{(2)} = \sum_{n'} \frac{V_{nn'} V_{n'0}}{h\nu_{n'0}} \frac{e^{2\pi i \nu_{n0} t} - 1}{h\nu_{n0}} - \sum_{n'} \frac{V_{nn'} V_{n'0}}{h\nu_{n'0}} \frac{e^{2\pi i \nu_{nn'} t} - 1}{h\nu_{nn'}}. \quad (18)$$

$a_n^{(2)}$ ist im allgemeinen verschwindend klein, nur wenn eine der Energiedifferenzen im Nenner sehr klein wird, erreicht $a_n^{(2)}$ eine merkliche Größe. Interessiert man sich für den Übergang von dem mit Null bezeichneten zu dem mit n bezeichneten Zustand, so muß infolge der Erhaltung der Energie gelten $h\nu_{0n} \approx 0$; die Ungenauigkeit ist von der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie. Hierdurch erhält jedenfalls der erste Term von $a_n^{(2)}$ merkliche Größe. Der zweite wird nach Dirac allgemein weggelassen. Er beruht im wesentlichen nur auf dem in der Methode der Variation der Konstanten liegenden plötzlichen Einschalten der Wechselwirkung zur Zeit $t = 0$. Der erste Ausdruck *allein* führt hingegen nach Dirac zur Kr.-H.-Streuformel, wie weiter unten gezeigt wird. Gehen wir eine Näherung weiter, so erhalten wir

$$a_n = a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + a_n^{(3)};$$

$$\begin{aligned} a_n^{(3)} = &\sum_{n'n''} \frac{V_{nn'} V_{n'n''} V_{n''0}}{h^2 \nu_{n''0} \nu_{n'0}} \frac{e^{2\pi i \nu_{n0} t} - 1}{h\nu_{n0}} \\ &- \sum_{n'n''} \frac{V_{nn'} V_{n'n''} V_{n''0}}{h^2 \nu_{n''0} \nu_{n'0}} \frac{e^{2\pi i \nu_{nn'} t} - 1}{h\nu_{nn'}} \\ &- \sum_{n'n''} \frac{V_{nn'} V_{n'n''} V_{n''0}}{h^2 \nu_{n''0} \nu_{n'n''}} \frac{e^{2\pi i \nu_{nn''} t} - 1}{h\nu_{nn''}} \\ &+ \sum_{n'n''} \frac{V_{nn'} V_{n'n''} V_{n''0}}{h^2 \nu_{n''0} \nu_{n'n''}} \frac{e^{2\pi i \nu_{nn'} t} - 1}{h\nu_{nn'}}. \end{aligned}$$

Auch hier wird infolge $\nu_{n0} \approx 0$ jedenfalls das erste Glied von merklicher Größe sein und zu dem der Kr.-H.-Formel entsprechenden Ausdruck führen. Wir lassen daher in Analogie zur zweiten Näherung die restlichen Glieder weg, was um so berechtigter ist, wenn außer ν_{n0} keine andern in den Nennern auftretenden Energiedifferenzen verschwinden. Allgemein erhalten wir in der z-ten Näherung für jenes Glied, das die Energiedifferenz ν_{n0} im Nenner enthält:

$$a_n^{(z)} = \sum_{n_1} \cdots \sum_{n_{z-1}} \frac{V_{0n_1} V_{n_1 n_2} \cdots V_{n_{z-1}0}}{h^{z-1} \nu_{n_1 0} \nu_{n_2 0} \cdots \nu_{n_{z-1}0}} \frac{e^{2\pi i \nu_{n0} t} - 1}{h\nu_{n0}}. \quad (19)$$

Die Matrixelemente $V_{n\,n'}$ sind nur dann von Null verschieden, wenn der Zustand n sich vom Zustand n' in bezug auf das Strahlungsfeld nur um ein Lichtquant unterscheidet, solange man die Retardation vernachlässigt. (Es läßt sich dann auch im nichtrelativistischen Fall die ganze Wechselwirkungsenergie in einem linear vom Vektorpotential $\mathfrak{A}$ abhängigen Glied $-\frac{e}{c}(\mathfrak{q}\,\mathfrak{A})$ schreiben, wo $\mathfrak{q}$ den Ortsvektor der Elektronen bedeutet.) Wir bezeichnen dann die Matrixelemente mit $V^{(\pm\varrho)}_{R\,R'}$, wobei R und R' die Atomniveaus im Gesamtzustand n bzw. n' bedeuten und wobei das Strahlungsfeld von n' aus dem von n durch Hinzufügung (+) oder Wegnahme (—) eines Lichtquantes der Eigenschwingung ν_ϱ entsteht. Man kann dann schreiben

$$\frac{1}{h}V^{(\pm\varrho)}_{R\,R'} = (\mathfrak{M}_{R\,R'}\,\mathfrak{e}_\varrho)\,f(\pm\nu_\varrho), \tag{20}$$

wobei $f(\pm\nu_\varrho)$ eine Größe ist, die nur von den Eigenschaften der ϱ-ten Eigenschwingung der Strahlung und nicht vom Atom abhängt.

Besteht der Anfangszustand $n=0$ aus dem Atom im Grundzustand A und aus einer Strahlung, die keine Resonanzfrequenzen enthält, so liefert bekanntlich erst die zweite Näherung ein Resultat. Damit $a_n^{(2)}$ von Null verschieden ist, darf sich der Endzustand vom Anfangszustand im Strahlungsfeld nur durch zwei Lichtquanten ν_ϱ und ν_σ unterscheiden. Wenn dieser Unterschied durch Wegnahme des ϱ-ten und durch Hinzufügung des σ-ten Lichtquants entstanden ist, erhalten wir Streuung; Doppelabsorption oder Doppelemission hingegen, wenn beide Lichtquanten hinzugefügt oder weggenommen wurden[1]). Man kann dann nach (13) und (15) schreiben:

$$a_n^{(2)} = \frac{e^{2\pi(\nu_\varrho+\nu_\sigma-\nu_{A\,M})\,t}-1}{(\nu_\varrho+\nu_\sigma-\nu_{A\,M})}\,f(\nu_\varrho)\,f(\nu_\sigma)\sum_R\left[\frac{(\mathfrak{M}_{A\,R}\,\mathfrak{e}_\varrho)\,(\mathfrak{M}_{R\,M}\,\mathfrak{e}_\sigma)}{\nu_{R\,A}+\nu_\varrho}+\frac{(\mathfrak{M}_{A\,R}\,\mathfrak{e}_\sigma)\,(\mathfrak{M}_{R\,M}\,\mathfrak{e}_\varrho)}{\nu_{R\,A}+\nu_\sigma}\right],$$

wo ν_ϱ und ν_σ positives Vorzeichen haben, wenn sie zum Anfangszustand hinzugefügt, negatives, wenn sie weggenommen werden. Die beiden Terme in der eckigen Klammer entsprechen den beiden Zwischenzuständen des Gesamtsystems, die entstehen, je nachdem ob man erst das Lichtquant ν_ϱ oder erst das Lichtquant ν_σ hinzufügt bzw. wegnimmt. $|a_n^{(2)}|^2$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, daß nach der Zeit t zwei Lichtquanten der Art ϱ und σ umgesetzt werden. Wir summieren nun alle $|a_n^{(2)}|^2$, die sich auf Lichtquanten aus dem Frequenzintervall $d\nu_1$ und $d\nu_2$ beziehen, deren

[1]) Siehe auch M. Göppert-Mayer, Ann. d. Phys. **9**, 273, 1931.

Ausbreitungsvektoren im Raumwinkelintervall $d\Omega$ bzw. $d\Omega'$ liegen und gehen zur Grenze für große Zeiten $t \to \infty$ über; diese Summation braucht nur über die Größen in (16) ausgeführt werden, die vor dem Summenzeichen stehen, da die Summe bei Änderungen von ν_ϱ und ν_σ innerhalb von $d\nu_1$ und $d\nu_2$ ungeändert bleibt. Es gilt dann:

$$\lim_{t=\infty} \sum_{\substack{\nu_1 < \nu_\varrho < \nu_1 + d\nu_1 \\ \mathfrak{k}_\varrho \text{ in } d\Omega_1}} \sum_{\substack{\nu_2 < \nu_\sigma < \nu_2 + d\nu_2 \\ \mathfrak{k}_\sigma \text{ in } d\Omega_2}} \left| \frac{e^{2\pi i(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_{AM})t} - 1}{(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_{AM})} f(\nu_\varrho) f(\nu_\sigma) \right|^2$$

$$= t \cdot 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^2 \begin{Vmatrix} \varrho(\nu_1, \mathfrak{k}_1)\sigma(\nu_2) \\ \varrho(\nu_1, \mathfrak{k}_1)\varrho(\nu_2, \mathfrak{k}_2) \\ \sigma(\nu_1) \quad \sigma(\nu_2) \end{Vmatrix} \delta(\nu_\varrho + \nu_\sigma - \nu_{AM})\, d\nu_1 d\nu_2 d\Omega_1 d\Omega_2. \quad (21)$$

Es ist die erste, zweite oder dritte Zeile zwischen den geschwungenen Klammern zu nehmen, je nachdem, ob es sich um Streuung, Doppelabsorption oder Doppelemission handelt. Die δ-Funktion entsteht durch die Beziehung:

$$\lim_{t=\infty} \left| \frac{e^{2\pi i x t} - 1}{x} \right|^2 = 4\pi^2 \delta(x)$$

und drückt die Energieerhaltung $\nu_{n0} = 0$ aus. Wir erhalten somit für die Wahrscheinlichkeit $W_{AM}(\nu, \nu')$ des Vorgangs in der Zeiteinheit in bekannter Weise die Kr.-H.-Formel in der Form (16a, b), wenn wir $\nu_1 = -\nu$ und $\nu_2 = \nu'$ setzen.

Die Wahrscheinlichkeit eines Endzustandes, der aus dem Anfangszustand durch Umsatz von z Lichtquanten der Frequenzen $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_z$ entsteht, kann dann entsprechend in der z-ten Näherung erhalten werden. Wir betrachten daher Ausdruck (19) und beschränken uns auf den Nichtresonanzfall, wo keine der Partialsummen $\Theta_k^{(p)}$ mit einer Atomfrequenz übereinstimmt; dann wird von allen in den Nennern auftretenden Energiedifferenzen nur ν_{n0} verschwinden. Die in (19) auftretenden Zwischenzustände n_1 bis n_{z-1} können aus dem Anfangszustand nur durch Hinzufügen oder Wegnehmen von 1 bis $z-1$ Lichtquanten entstehen, so daß nach (13) $\nu_{n_s 0} = \nu_{R_s A} + \Theta_s^{(p)}$ gelten muß. Ausdruck (19) hat dann wegen der Form (20) der Matrixelemente folgende Gestalt:

$$a_n^{(z)} = \frac{e^{2\pi i(\nu_1 + \cdots + \nu_z - \nu_{AM})t} - 1}{(\nu_1 + \cdots + \nu_z - \nu_{AM})} f(\nu_1) \ldots f(\nu_L)$$

$$\cdot \sum_{R_1} \cdots \sum_{R_{z-1}} \sum_{p=1}^{z!} \frac{(\mathfrak{M}_{AR_1}\, \mathfrak{e}_{1(p)})(\mathfrak{M}_{R_1 R_2}\, \mathfrak{e}_{2(p)}) \ldots (\mathfrak{M}_{R_{z-1} M}\, \mathfrak{e}_{z(p)})}{(\nu_{R_1 A} + \Theta_1^{(p)}) \ldots (\nu_{R_{z-1} A} + \Theta_{z-1}^{(p)})}. \quad (22)$$

A und M sind das Anfangs- und Endniveau der Gesamtstreuung; die Frequenzen $\nu_1 \dots \nu_z$ werden wieder positiv oder negativ gerechnet, je nachdem, ob sie durch den Prozeß verschwinden oder erzeugt werden.

Die Summation über p entspricht den zwei Gliedern der Kr.-H.-Formel; es sind die verschiedenen möglichen Zwischenzustände n' des Gesamtsystems infolge der p verschiedenen Möglichkeiten der Aufeinanderfolge der L umgesetzten Lichtquanten.

Die Summation über die Eigenschwingungen in den Frequenz- und Raumwinkelintervallen $\mathrm{d}\nu_1 \dots \mathrm{d}\nu_L$, $\mathrm{d}\Theta_1 \dots \mathrm{d}\Theta_L$ liefert, über die Ausdrücke vor dem Summenzeichen erstreckt, analog zu (21)

$$\lim_{t=\infty} \sum_{\mathrm{d}\nu_1 \mathrm{d}\Omega_1} \dots \sum_{\mathrm{d}\nu_L \mathrm{d}\Omega_L} \left| \frac{e^{2\pi i(\nu_1 + \dots + \nu_z - \nu_{AM})t} - 1}{(\nu_1 + \dots + \nu_z - \nu_{AM})} f(\nu_1) \dots f(\nu_z) \right|^2$$

$$= t \cdot 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^z \varrho(\nu_1) \dots \sigma(\nu_z)\, \mathrm{d}\nu_1 \dots \mathrm{d}\nu_z\, \mathrm{d}\Omega_1 \dots \mathrm{d}\Omega_z, \qquad (23)$$

wobei $\varrho(\nu_k, \mathfrak{k}_k)$ für die negativen, $\sigma(\nu_k)$ für die positiven Frequenzen zu stehen hat. Für die Wahrscheinlichkeit des betreffenden Prozesses in der Zeiteinheit erhalten wir somit aus (22) und (23) den in (12) und (14) angegebenen Ausdruck, bis auf die Dämpfungsglieder, die im Nichtresonanzfall keine Rolle spielen. Daß die Dämpfungsglieder die angegebene Form haben, ist für den Fall der einfachen Streuung am Grundzustand aus der mit der Diracschen Lichttheorie abgeleiteten Streuformel (4) zu ersehen. Die Verallgemeinerung auf den mehrstufigen Prozeß ist naheliegend und eindeutig und läßt sich übrigens auch in jedem Fall mit Hilfe des Diracschen Formalismus beweisen.

Wir wollen noch kurz auf den Fall eingehen, bei dem die Anregung nicht mit Licht, sondern mit anderen Mitteln durchgeführt wird. Es ist dann neben dem Strahlungsfeld noch ein weiteres System mit dem Atom in Wechselwirkung — z. B. ein Elektronenstrom oder im Falle thermischer Anregung die Gesamtheit der Atome des Gases —, das imstande ist, Energiequanten aus einem bestimmten Energieintervall an das Atom abzugeben oder aufzunehmen. Das anregende System habe ein kontinuierliches Spektrum, das wir uns, ebenso wie das Spektrum des Strahlungsfeldes, durch Einschluß in einem Hohlraum in ein enges diskretes Spektrum aufgelöst denken. Wir betrachten nun das aus dem Atom, dem Strahlungsfeld und dem anregenden System bestehende Gesamtsystem. Da das anregende System keinerlei Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld hat, gibt es Wechselwirkungsmatrixelemente nur zwischen solchen Zuständen,

die entweder in bezug auf das anregende System identisch sind — das sind die früher benutzten Matrixelemente (20) — oder die in bezug auf das Strahlungsfeld identisch sind. Wir schreiben dieses letztere Matrixelement in der Form $U_{AK\tau_0\tau}(\nu_\tau)$, wo A und K die beiden Atomzustände, τ_0 und τ die beiden Zustände des anregenden Systems darstellen, als Funktion von der durch h geteilten Energiedifferenz ν_τ zwischen den Zuständen τ und τ_0. Die Größen $U_{AK\tau_0\tau}(\nu_\tau)$ bzw. ν_τ entsprechen dann den optischen Größen $h(\mathfrak{M}_{AK}\mathfrak{e}_\varrho) f(\nu_\varrho)$ bzw. ν_ϱ, und müssen an deren Stelle gesetzt werden, wenn man in einem mehrstufigen Streuprozeß das Lichtquant ν_ϱ durch das Energiequant $h\nu_\tau$ ersetzen will, das das anregende System bei einem Übergang von τ_0 zu τ an das Atom abgibt.

IV. Streuung am angeregten Atom.

a) Unentarteter Anfangs- und Endzustand. Wir spezialisieren nun die mehrstufige Streuformel, um sie auf die einfache Streuung am angeregten Atom anwenden zu können. Man beachte die Bezeichnungen: A ist der Grundzustand des Atoms, von dem der ganze Prozeß ausgeht und zu dem er wieder zurückkehrt. Das Niveau K sei das Anfangs-, N das Endniveau der eigentlichen Streuung. Zur Anregung von K muß erst ein Lichtquant der Frequenz ν_1 absorbiert werden, von der wir annehmen, daß sie in der Nähe von ν_{KA} liegt. Nach dem Streuprozeß wird durch den Übergang $N \to A$ die Frequenz $\nu_2 \sim \nu_{NA}$ emittiert. Die eigentliche Streuung besteht darin, daß außerdem die Frequenz ν eingestrahlt und die Frequenz ν' ausgestrahlt wird. Nach dem Energiesatz (11) muß gelten:

$$\nu_1 + \nu = \nu' + \nu_2. \tag{24}$$

Für den Ausdruck Φ_{AA} erhalten wir (wir lassen im folgenden die Indizes AA weg):

$$\Phi = \frac{8\pi^3}{h^4} \sum_{R_1} \sum_{R_2} \sum_{R_3} \sum_{p=1}^{4!} \frac{(\mathfrak{M}_{AR_1}\mathfrak{e}_{1(p)})(\mathfrak{M}_{R_1R_2}\mathfrak{e}_{2(p)})(\mathfrak{M}_{R_2R_3}\mathfrak{e}_{3(p)})(\mathfrak{M}_{R_3A}\mathfrak{e}_{4(p)})}{(\nu_{R_1A} + \Theta_1^{(p)} + i\Gamma_{R_1})(\nu_{R_2A} + \Theta_2^{(p)} + i\Gamma_{R_2})(\nu_{R_3A} + \Theta_3^{(p)} + i\Gamma_{R_3})}. \tag{25}$$

Wir behandeln erst den Fall, für den K und N nicht entartet sind und auch keine unmittelbar benachbarten Niveaus besitzen. Infolge $\nu_1 \sim \nu_{KA}$ und $\nu_2 \sim \nu_{NA}$ sind von allen Gliedern (R_1, R_2, R_3, p) der mehrfachen Summe jene besonders groß, wo $R_1 = K$, $R_3 = N$ und p zu jenen Reihenfolgen

gehört, wo ν_1 an erster Stelle und ν_2 an letzter Stelle steht. Deren gibt es zwei, nämlich ν_1, ν, ν', ν_2 und ν_1, ν', ν, ν_2. Es gilt somit

$$\Theta_1^{(1)} = -\nu_1, \quad \Theta_2^{(1)} = -\nu_1 - \nu, \quad \Theta_3^{(1)} = -\nu_1 - \nu + \nu' = -\nu_2,$$
$$\Theta_1^{(2)} = -\nu_1, \quad \Theta_2^{(2)} = -\nu_2 + \nu', \quad \Theta_3^{(2)} = -\nu_1 + \nu' - \nu = -\nu_2.$$

Betrachten wir in Φ nur die soeben bezeichneten Glieder, so erhalten wir:

$$\Phi = \frac{(\mathfrak{M}_{AK}\,\mathfrak{e}_1)}{(\nu_{KA} - \nu_1 + i\Gamma_K)} \frac{(\mathfrak{M}_{NA}\,\mathfrak{e}_2)}{(\nu_{NA} - \nu_2 + i\Gamma_N)} \sum_R \left[\frac{(\mathfrak{M}_{KR}\,\mathfrak{e})\,(\mathfrak{M}_{RN}\,\mathfrak{e}')}{\nu_{RA} - \nu_1 - \nu + i\Gamma_R} + \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\,\mathfrak{e}')\,(\mathfrak{M}_{RN}\,\mathfrak{e})}{\nu_{RA} - \nu_1 + \nu' + i\Gamma_R} \right]. \tag{26}$$

Man sieht daran, daß infolge der ersten beiden Faktoren die angeschriebenen Glieder für $\nu_1 \sim \nu_{KA}$ und $\nu_2 \sim \nu_{NA}$ viel größer werden als alle anderen Glieder von (25) und daher allein für Φ maßgebend sind. Damit dies der Fall ist, genügt bereits, daß die Differenzen $\nu_{KA} - \nu_1$ und $\nu_{NA} - \nu_2$ klein gegen die Atomtermabstände sind, sie können jedoch noch wesentlich größer als die Linienbreite sein, die von der Ordnung der Γ ist. Um diese beiden Größenordnungen in den Frequenzdifferenzen genau zu unterscheiden, wollen wir im folgenden stets unter dem Zeichen $\sim$ Gleichheit bis auf Größen, die klein gegen die Termabstände sind, verstehen, während wir das Zeichen $\approx$ für die viel stärkere Forderung der Gleichheit bis auf Größen der Ordnung der Dämpfungskonstanten verwenden. Die erstere Nachbarschaft bezeichnen wir als die „weitere" Umgebung, die letztere als die „engere" Umgebung einer Frequenz.

Wenn $\nu_{KA} = \nu_{NA}$, also im Falle der unverschobenen Streustrahlung, sind noch andere Glieder der mehrfachen Summe (20) von Bedeutung. Das liegt daran, daß in diesem Fall der Prozeß: Einstrahlung von ν_1 und ν, Ausstrahlung von ν' und ν_2, auf zwei Weisen geschehen kann. Einerseits dadurch, daß, wie oben beschrieben, das Niveau K angeregt wird und von diesem aus, bei einem Übergang zu N, ν in ν' gestreut wird und dann erst ν_2 emittiert wird; andererseits kann aber, da in diesem Falle $\nu_1 \approx \nu_2$, $\nu \approx \nu'$ gilt, sowohl ν_1 als auch ν am Grundzustand A direkt in ν_2 bzw. ν_1 gestreut werden. Dies entspricht z. B. den Reihenfolgen

$$p = 3\colon\ \nu_1, \nu_2, \nu, \nu', \qquad p = 5\colon\ \nu, \nu', \nu_1, \nu_2,$$
$$p = 4\colon\ \nu_1, \nu_2, \nu', \nu, \qquad p = 6\colon\ \nu', \nu, \nu_1, \nu_2,$$

deren entsprechende Glieder in (25) von derselben Größenordnung wie (26) werden, wenn für $p = 3{,}4\colon R_1 = K$, $R_2 = A$; für $p = 5{,}6\colon R_3 = K$, $R_2 = A$ gesetzt wird. Wenn man die zwei aufeinanderfolgenden Streuungen der Frequenzen ν_1 und ν als einen Prozeß auffaßt, bei dem vier Frequenzen

umgesetzt werden, so muß dessen Wahrscheinlichkeit auch in der vierstufigen Streuformel (12), (14) neben der nichttrivialen unverschobenen Streustrahlung am Niveau K enthalten sein. Da die betreffenden Glieder in (25) doch nur zur bekannten Streuung am Grundzustand führen, werden sie im folgenden weggelassen und die unverschobene Streuung ebenso wie die verschobene behandelt.

Die nach (12) aus (26) gebildete Wahrscheinlichkeit $W(\nu_1, \mathfrak{k}_1, \nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}', \nu_2, \mathfrak{k}_2)$ des Gesamtprozesses ist noch nicht die gewünschte Streuwahrscheinlichkeit $W(\nu, \mathfrak{k}, \nu' \mathfrak{k}')$ eines Lichtquants ν in ein Lichtquant ν'. Diese erhält man erst nach Integration über alle möglichen Frequenzen ν_1 und ν_2 in der weiteren Umgebung von ν_{KA} und ν_{NA} und über alle Raumrichtungen $\mathfrak{k}_1$ und $\mathfrak{k}_2$:

$$W(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}') = 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{h^3}\right)^4 \frac{64\pi^2}{9} \cdot \varrho(\nu, \mathfrak{k})\, \sigma(\nu')$$

$$\cdot \iint \frac{|\mathfrak{M}_{KA}|^2\, \overline{\varrho}(\nu_1)}{(\nu_K - \nu_1)^2 + \Gamma_K^2} \cdot \frac{|\mathfrak{M}_{NA}|^2\, \sigma(\nu_2)}{(\nu_{NA} - \nu_2)^2 + \Gamma_N^2} \left| \sum_R \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')}{\nu_{RA} - \nu_1 - \nu + i\Gamma_R} \right.$$

$$\left. + \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e}')\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e})}{\nu_{RA} - \nu_1 + \nu' + i\Gamma_R} \right|^2 \delta(\nu_1 + \nu - \nu' - \nu_2)\, d\nu_1\, d\nu_2. \qquad (27)$$

Hier ist die Integration über alle Raumrichtungen schon durchgeführt. $\overline{\varrho}(\nu_1)$ ist der über alle Richtungen gemittelte Wert der das Anfangsniveau anregenden Strahlungsdichte. Um den Ausdruck übersichtlicher zu gestalten, führen wir die Größe w_K ein, die Wahrscheinlichkeit, bei vorhandener isotroper Strahlungsdichte 1 in der Umgebung der Resonanzfrequenz ν_{KA}, das Niveau K angeregt zu finden:

$$w_K = \frac{16\pi^3}{3h^2} \frac{|\mathfrak{M}_{KA}|^2}{\Gamma_K}, \qquad (28)$$

da nämlich

$$\frac{64\pi^4}{3h^2}\, \overline{\varrho}(\nu_{KA})\, |\mathfrak{M}_{KA}|^2$$

die Absorptions-, $4\pi\Gamma_K$ die Emissionswahrscheinlichkeit bedeutet. Weiter beachten wir, daß

$$\Gamma_N = \frac{16\pi^3}{3h^2}\, \sigma(\nu_2)\, |\mathfrak{M}_{NA}|^2 \qquad (29)$$

solange $\nu_2 \sim \nu_{NA}$, wenn wir annehmen, daß von N aus keine anderen spontanen Übergänge möglich sind als nach A. Wir führen die Integrationsvariablen

$$\Delta_K = \nu_1 - \nu_{KA}, \quad \Delta_N = \nu_2 - \nu_{NA}$$

ein und erhalten dann:

$$W(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}') = \frac{16\pi^4}{h^4} w_K$$

$$\cdot \int_{\substack{\Delta_K \sim 0 \\ \Delta_N \sim 0}} \int \frac{\overline{\varrho}(\nu_{KA} + \Delta_K) \Gamma_K/\pi}{\Delta_K^2 + \Gamma_K^2} \cdot \frac{\Gamma_N/\pi}{\Delta_N^2 + \Gamma_N^2} \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu') \left| \sum_R \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')}{\nu_{RK} - \Delta_K - \nu + i\Gamma_R} \right.$$

$$\left. + \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e}')\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e})}{\nu_{RK} - \Delta_K + \nu' + i\Gamma_R} \right|^2 \delta(\nu - \nu' + \Delta_K - \Delta_N + \nu_{KN}) \cdot \mathrm{d}\Delta_K\, \mathrm{d}\Delta_N. \quad (30)$$

Dies ist die allgemeine Streuformel für einen unentarteten Anfangs- und Endzustand und hat an Stelle der Kr.-H.-Formel (16a, b) zu stehen. Die Integration ist über die „weitere Umgebung" der Stellen $\Delta_K = 0$ und $\Delta_N = 0$ zu erstrecken.

Wenn die Anregung des Anfangszustandes K oder die Überführung des Endzustandes N in den Grundzustand nicht durch die Strahlung erfolgt, so hat man nach den Ausführungen am Ende des III. Abschnittes statt der Matrixelemente

$$(\mathfrak{M}_{AK}\, \mathfrak{e}_1)\, f(-\nu_1) \quad \text{bzw.} \quad (\mathfrak{M}_{NA}\, \mathfrak{e}_2)\, f(\nu_2) \quad (31\,\mathrm{a})$$

zu setzen

$$U_{AK\tau_0\tau}(\nu_1) \quad \text{bzw.} \quad U_{NA\tau_0\tau}(\nu_2).$$

Die optischen Matrixelemente (31a) kommen in (27) nur in der Summe

$$\sum_\varrho |(\mathfrak{M}_{AK}\, \mathfrak{e}_\varrho) f(-\nu_\varrho)|^2 = \frac{16\pi^2}{3h^2} |\mathfrak{M}_{AK}|^2 \varrho(\nu_1)\, \mathrm{d}\nu_1 = \frac{w_K}{\pi} \Gamma_K \varrho(\nu_1)\, \mathrm{d}\nu_1 \quad (31\,\mathrm{b})$$

bzw.

$$\sum_\varrho |(\mathfrak{M}_{NA}\, \mathfrak{e}_\varrho)\, f(\nu_\varrho)|^2 = \frac{16\pi^2}{3h^2} |\mathfrak{M}_{NA}|^2 \sigma(\nu_2)\, \mathrm{d}\nu_2 = \frac{1}{\pi} \Gamma_N\, \mathrm{d}\nu_2, \quad (31\,\mathrm{c})$$

wobei die Summe über alle Eigenschwingungen zu erstrecken ist, für die $\nu_{1,2} < \nu_\varrho < \nu_{1,2} + \mathrm{d}\nu_{1,2}$. An deren Stelle tritt nun die Summe

$$\sum_\tau |U_{AK\tau_0\tau}(\nu_\tau)|^2 = F(\nu_1)\, \mathrm{d}\nu_1 \quad \text{bzw.} \quad \sum_\tau |U_{NA\tau_0\tau}(\nu_\tau)|^2 = G(\nu_2)\, \mathrm{d}\nu_2,$$

die nun entsprechend über sämtliche Zustände des anregenden Systems zu erstrecken ist, die vom ursprünglichen Zustand τ_0 aus durch Abgabe eines Energiequants erreichbar sind, dessen Energie zwischen $h\nu_{1,2}$ und $h\nu_{1,2} + h\,\mathrm{d}\nu_{1,2}$ liegt. Wir führen nun eine zu w_K analoge Größe w_K^* ein, die die Wahrscheinlichkeit bedeutet, bei den gegebenen Anregungsverhältnissen das Niveau K angeregt zu finden. $\Gamma_{K,N}$ sei, wie oben, der reziproke Wert der Lebensdauer von K, N. Dann kann man schreiben:

$$F(\nu_1) = \frac{1}{\pi} \Gamma_K w_K^* \varrho^*(\nu_1), \quad (32\,\mathrm{a})$$

wobei $\varrho^*(\nu_1)$ eine durch diese Gleichung definierte Funktion von ν_1 mit der Dimension einer Strahlungsdichte pro Frequenzintervall ist[1]). In derselben Weise kann man analog zu (29) setzen:

$$G(\nu_2) = \frac{1}{\pi} \Gamma_N, \tag{32b}$$

falls die Energie des Endzustandes im wesentlichen nur vom anregenden System aufgenommen wird. Wenn die Energie von N aus sowohl ausgestrahlt wird als auch an jenes System abgegeben wird, so ist Γ_N, wie wohl nicht näher erläutert zu werden braucht, die Summe von (29) und (32b).

Durch Vergleich von (31b), (31c) mit (32a), (32b) sieht man, daß (30) unter Einführung der Größen w^* und ϱ^* auch bei allgemeiner Anregung bestehen bleibt und somit allgemein für die Streuung an unentarteten angeregten Niveaus gültig ist.

Bevor wir die aus (30) folgenden Abweichungen von der Kr.-H.-Formel diskutieren, wollen wir den Bau von (30) auf folgende Weise klar machen: Man kann sich die Gesamtstrahlung zusammengesetzt denken aus einer Summe von *Teilstreuungen* vom Niveau K zum Niveau N, die alle der alten Kr.-H.-Formel (16a, b) genügen, bei denen aber die Energie des Anfangs- und Endzustandes nicht genau mit E_K bzw. E_N übereinstimmt, sondern um Δ_K bzw. Δ_N verschoben ist. Für jede einzelne Teilstreuung würden wir nach (16a, b) erhalten

$$W_{KN} = \frac{16\pi^4}{h^4} \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu') \left| \sum_R \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')}{\nu_{RK} - \Delta_K - \nu + i\Gamma_R} + \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e}')(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e})}{\nu_{RK} - \Delta_K + \nu' + i\Gamma_R} \right|^2 \delta(\nu - \nu' + \nu_{KN} + \Delta_K - \Delta_N). \tag{33}$$

Die Verschiebungen Δ_K und Δ_N treten nun mit der Wahrscheinlichkeit

$$\frac{\Gamma_x/\pi}{\Delta_x^2 + \Gamma_x^2} \, \mathrm{d}\Delta_x \tag{34}$$

auf, wo x für K oder N steht. Die Wahrscheinlichkeit, daß die anregende Strahlung $\varrho(\nu_1)$ ein um Δ_K verschobenes Niveau K anregt, ist dann $w_K \bar{\varrho}(\nu_1)$. Bei Multiplikation von (33) mit diesen Wahrscheinlichkeiten und Integration über alle möglichen Δ_K und Δ_N erhält man leicht (30). Nach dieser Betrachtungsweise — die nur bei nichtentartetem Anfangs- und Endzustand ohne Einschränkung gültig ist — kommt der Unterschied gegen

[1]) $\varrho^*(\nu_1)$ ist bis auf einen konstanten Faktor gleich jener Strahlungsdichte, die optisch denselben Effekt hervorrufen würde wie die Anregungsquelle.

die alte Kr.-H.-Streuformel dadurch zum Ausdruck, daß Anfangs- und Endzustand infolge ihrer endlichen Lebensdauer energetisch nicht genau definiert angenommen werden. Die durch (34) gegebene Verteilung der Termwerte um den Termschwerpunkt entspricht genau derjenigen, die die natürliche Breite der Emissionslinien wiedergibt[1]).

Wir diskutieren (30) zuerst für den Fall, daß die zu streuende Frequenz ν außerhalb der Resonanz liegt:

$$\left.\begin{aligned} |\nu - \nu_{RK}| &\gg \Gamma_R, \\ |\nu - \nu_{NR}| &\gg \Gamma_R \end{aligned}\right\} \tag{35}$$

für alle R. Die Streuung setzt sich dann hauptsächlich aus jenen Teilstreuungen zusammen, für die $\Delta_K \approx 0$, $\Delta_N \approx 0$ ist, deren Anfangs- und Endzustand also in der „engeren" Umgebung von K liegen. Diese Teilstreuungen liefern im wesentlichen dasselbe, wie die alte Kr.-H.Streuformel (4); nur ist die Energiebeziehung (2) nicht genau erfüllt. Die Teilstreuungen, die aus der weiteren Umgebung von K stammen, spielen im allgemeinen wegen der geringen Wahrscheinlichkeit (34) für $\Delta_K \gg \Gamma_K$ keine Rolle. Dies gilt jedoch nicht für jene Teilstreuungen, für welche $\nu + \Delta_K = \nu_{RK}$ ist, wobei ν_{RK} eine von K ausgehende Absorptionsfrequenz bedeutet. Geht man nämlich von einem um jenes Δ_K verschobenen Anfangszustand aus, so ergibt die Kr.-H.-Formel für die Frequenz ν Resonanz am Niveau R, was eine besonders starke Streuintensität der Frequenz ν_{RN} zur Folge hat. Hierdurch wird die Kleinheit der Wahrscheinlichkeit (34) von Δ_K gerade kompensiert, so daß jene Teilstreuungen im gleichen Maße zur gesamten Streuung beitragen wie die ersterwähnten. Wir erhalten somit bei der Streuung der Frequenz ν am angeregten Niveau K neben den Ramanfrequenzen $\nu + \nu_{KN}$ auch noch die Eigenfrequenzen ν_{RN} des Atoms mit ungefähr derselben Intensität.

Wir wollen nun diese Ergebnisse quantitativ auf Grund von (30) berechnen, und die Funktion $W_{KN}(\nu, \nu')$ explizit bestimmen. Der Integrand von (30) besteht aus drei Faktoren mit „Resonanznennern", die für gewisse Werte von Δ_K, Δ_N, ν und ν' sehr klein, d. h. von der Ordnung Γ^2 — beim dritten Faktor zwischen den Absolutquadratstrichen von der Ordnung Γ — werden. Wenn die Bedingungen (35) der Nichtresonanz erfüllt sind, so können bei von Null verschiedenen Integranden wegen der δ-Funktion höchstens zwei Nenner für die gleichen vier Größen klein werden. Der Integrand ist an diesen Stellen wesentlich größer als an allen anderen, so daß

[1]) V. Weisskopf u. E. Wigner, ZS. f. Phys. **63**, 53, 1930.

nur über diese integriert zu werden braucht. Bei gegebener eingestrahlter Frequenz ν sind diese Stellen die „engeren" Umgebungen von:

I. $\nu' \approx \nu + \nu_{KN}$, $\Delta_K \approx 0$, $\Delta_N \approx 0$,

II. $\nu' \approx \nu_{RN}$, $\Delta_K \approx \nu_{RK} - \nu$, $\Delta_N \approx 0$ für alle R, $E_R > E_K, E_N$,

III. $\nu' \approx \nu_{KR}$, $\Delta_K \approx 0$, $\Delta_N \approx \nu_{NR} - \nu$ für alle R, $E_R < E_K, E_N$.

Bei der Integration über die erste Stelle kann man im dritten Faktor des Integranden $\Delta_N = \Delta_K = 0$ setzen und ihn vor das Integral setzen, da er seinen Wert nicht wesentlich ändert, und außerdem die Dämpfungsglieder vernachlässigen. Das Integral über den Rest lautet

$$\iint\limits_{\substack{\Delta_K \approx 0 \\ \Delta_N \approx 0}} \frac{\bar{\varrho}(\nu_1)\Gamma_K/\pi}{\Gamma_K^2 + \Delta_K^2} \cdot \frac{\Gamma_N/\pi}{\Gamma_N + \Delta_N^2} \delta(\nu - \nu' + \Delta_K - \Delta_N + \nu_{KN}) \, \mathrm{d}\Delta_K \, \mathrm{d}\Delta_N$$

$$= \bar{\varrho}(\nu_{KA}) \int\!\!\int \frac{\Gamma_K/\pi}{\Gamma_K^2 + \Delta_K^2} \cdot \frac{\Gamma_N/\pi}{\Gamma_N^2 + (\nu - \nu' + \Delta_K + \nu_{KN})^2} \, \mathrm{d}\Delta_K, \quad (36)$$

wenn man die das Anfangsniveau anregende Strahlungsdichte $\bar{\varrho}(\nu_1)$ im Resonanzintervall als konstant annimmt. Da die Werte von Δ_K außerhalb des Resonanzintervalls im wesentlichen nichts zum Integranden beitragen können, kann man die Grenzen ins Unendliche erstrecken und erhält dann

$$\varrho(\nu_{KA}) \frac{\Gamma_K + \Gamma_N}{\pi} \frac{1}{(\Gamma_K + \Gamma_N)^2 + (\nu - \nu' + \nu_{KN})^2}. \quad (37)$$

[Würde aber die anregende Strahlungsdichte $\bar{\varrho}(\nu_1)$ nur ein schmales Frequenzintervall erfüllen, das klein gegen die Linienbreite ist, so müßte man $\varrho(\nu_1)$ durch $\varrho_0 \delta(\Delta_K - \Delta_0)$ ersetzen, wo Δ_0 der Abstand jenes Intervalls von der Resonanzstelle bedeutet und man erhielte für das Integral statt (37):

$$\frac{\varrho_0}{\Gamma_K^2 + \Delta_0^2} \cdot \frac{\Gamma_N}{\pi} \frac{1}{\Gamma_N^2 + (\nu' - \nu + \nu_{KN} + \Delta_0)^2}]. \quad (38)$$

In der Umgebung der Stelle I, d. i. für $\nu' \approx \nu + \nu_{KN}$, erhalten wir also für die Funktion W_{KN}:

$$W_{\substack{KN \\ \nu' \approx \nu + \nu_{KN}}}(\nu, \nu') = \frac{16\pi^4}{h^4} \bar{\varrho}(\nu_1) w_K \cdot \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu') \left| \sum_R \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')}{\nu_{RK} - \nu} \right.$$

$$\left. + \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e}')(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e})}{\nu_{RK} + \nu'} \right|^2 \frac{\Gamma_K + \Gamma_N}{\pi} \frac{1}{(\Gamma_K + \Gamma_N)^2 + (\nu' - \nu + \nu_{KN})^2}. \quad (39)$$

Diese unterscheidet sich von der Kr.-H.-Formel (16a, b), abgesehen von dem Faktor $\bar{\varrho}(\nu_1) w_K$, der die Besetzung des Anfangszustandes angibt, dadurch, daß die δ-Funktion $\delta(\nu - \nu' + \nu_{KN})$ durch (37) ersetzt ist. Hierdurch ergibt es sich, daß die Ramanlinie bei scharfer Einstrahlung nicht scharf ist, sondern eine Breite hat, die gleich der Summe $\Gamma_K + \Gamma_N$ der Breiten des Anfangs- und Endzustandes ist. Dies gilt aber nur bei Anregung des Anfangszustandes mit einer Energiequelle, die kontinuierlich und mit gleicher Intensität Energie in der Umgebung der Resonanzenergie angeben kann. Wird die Anregung aber mit einem scharfen Frequenzintervall durchgeführt, so ist (37) durch (38) zu ersetzen; die Breite der Ramanlinie ist dann nur gleich der Breite des Endzustandes. Die Summe $\Gamma_N + \Gamma_K$ gilt allgemein nur als obere Grenze der Breite.

An den Stellen II tritt unter der Voraussetzung, daß man $\Delta_K \approx \nu_{RK} - \nu$ noch zum Integrationsgebiet $\Delta_K \sim 0$ rechnen darf, für den zweiten und dritten Faktor von (30) Resonanz ein, während der erste Faktor seinen Wert in der Umgebung nicht stark ändert. Man kann ihn daher vor das Integral ziehen und in seinen Nenner $\Delta_K = \nu_{RK} - \nu$ setzen und dagegen Γ_K^2 vernachlässigen. Im dritten Faktor lassen wir sämtliche Glieder weg, die nicht in Resonanz stehen, so daß wir für W_{KN} erhalten:

$$W_{\substack{KN \\ \nu' \approx \nu_{RN}}}(\nu, \nu') = \frac{16\pi^4}{h^4} w_K \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu')$$

$$\bar{\varrho}(\nu_{RA} - \nu) \frac{\Gamma_K/\pi}{(\nu_{RK} - \nu)^2} \int_{\substack{\\ \Delta_N \approx 0}} \frac{\Gamma_N/\pi}{\Gamma_N^2 + \Delta_N^2} \left| \sum_R \frac{(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')}{i\Gamma_R + \nu_{RN} + \Delta_N - \nu'} \right|^2 \mathrm{d}\Delta_N,$$

wobei die δ-Funktion entfernt ist, indem $\Delta_K = \nu' - \nu + \Delta_N - \nu_{KN}$ gesetzt und nur über Δ_N integriert wurde. Die Summe erstreckt sich über die eventuell vorhandenen Komponenten eines entarteten Zustandes R. Bei nichtentarteten R und bei richtungsentarteten R, bei welchen die Dämpfungskonstanten Γ_R aller Komponenten gleich sind, läßt sich das Integral in der Umgebung von $\Delta_N = 0$ ebenso wie (36) durchführen und man erhält

$$W_{\substack{KN \\ \nu' \approx \nu_{RN}}}(\nu, \nu') = \frac{16\pi^4}{h^4} w_K \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu')$$

$$\frac{\bar{\varrho}(\nu_{RA} - \nu)\Gamma_K/\pi}{(\nu_{RK} - \nu)^2} \frac{\Gamma_R + \Gamma_N}{\Gamma_R} \frac{|\sum_R (\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')|^2}{(\Gamma_R + \Gamma_N)^2 + (\nu' - \nu_{RN})^2}, \quad E_R > E_N. \tag{40}$$

Diese Streuung ist von derselben Größenordnung wie die Ramanstreuung (39). Wie der erste Faktor zeigt, tritt sie aber nur dann auf, wenn die anregende Strahlung $\bar{\varrho}(\nu_1)$ die Frequenz $\nu_{RA} - \nu$ enthält. Die Breite der gestreuten Linie $\nu' \approx \nu_{RN}$ ist gleich $\Gamma_R + \Gamma_N$, wie der letzte Faktor zeigt.

Die Stellen III führen zu einem ähnlichen Ausdruck

$$W_{\substack{KN \\ \nu' \approx \nu_{KR}}}(\nu, \nu') = \frac{16\pi^4}{h^4} w_K \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu')$$

$$\bar{\varrho}(\nu_{KA}) \frac{\Gamma_N/\pi}{(\nu_{NR} - \nu)^2} \frac{\Gamma_R + \Gamma_K}{\Gamma_R} \frac{|\sum_R (\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e}')(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e})|^2}{(\Gamma_R+\Gamma_K)^2 + (\nu' - \nu_{KR})^2}, \quad E_R < E_K, \quad (41)$$

der aber nicht von großem Interesse ist, da dieselben Frequenzen $\nu' \approx \nu_{KR}$, $E_R < E_K$, allein durch die spontane Emission des Niveaus K wesentlich stärker ausgestrahlt werden. Die gesamte Funktion $W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}')$ für den Nichtresonanzfall entsteht durch Zusammensetzung der drei Ausdrücke (39), (40) und (41) und hat, im Gegensatz zu den Erwartungen auf Grund der Kr.-H.-Formel, von Null verschiedene Werte, nicht nur an den Stellen $\nu' \approx \nu + \nu_{KN}$, sondern auch an den Stellen $\nu' \approx \nu_{RN}$, $\nu' \approx \nu_{KR}$. Für die letzteren Stellen ist Formel (30) allerdings nur so lange gültig, als $\nu - \nu_{RK} \sim 0$ (bzw. für die Stellen III: $\nu - \nu_{NR} \sim 0$).

Um die von der Kr.-H.-Formel abweichende Streustrahlung der Eigenfrequenzen zu verstehen, sei darauf hingewiesen, daß die Anregung des Anfangszustandes K bei einem derartigen Prozeß mit einer Frequenz $\nu_1 = \nu_{KA} + \Delta_K = \nu_{RA} - \nu$ geschehen muß, wie aus (30) ersichtlich ist. Man kann daher den Gesamtprozeß auch folgendermaßen auffassen: Das Niveau R wird durch einen Doppelabsorptionsprozeß der Frequenzen ν_1 und ν erreicht, wobei $\nu_1 + \nu \approx \nu_{RA}$ ist. Von R aus findet dann eine gewöhnliche Emission von ν_{RN} statt. Ist die Strahlung ν_1 durch einen anderen Mechanismus — z. B. durch einen Elektronenstrom — ersetzt, so wird das Niveau R bei Einstrahlung von ν erreicht durch ein Zusammenwirken von Stoß und Strahlung, bei welchen die Summe beider Energien der Anregungsenergie ν_{RA} entspricht[1]), während die Stoßenergie allein nicht mit der Anregungsenergie ν_{KA} des dazwischenliegenden Zustandes K übereinstimmt.

---

[1]) Siehe auch O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928.

Die Wahrscheinlichkeit, dieses Doppelabsorptionsprozesses pro Zeiteinheit ist nach Göppert-Mayer[1]) analog zur Kr.-H.-Formel [siehe auch (16a, b)]:

$$W_{AR}(\nu_1, \nu) = \frac{16\pi^4}{h^4} \varrho(\nu_1, \mathfrak{k}_1)\, \varrho(\nu, \mathfrak{k})$$
$$\cdot \left| \sum_L \frac{(\mathfrak{M}_{AL}\, \mathfrak{e}_1)\, (\mathfrak{M}_{LR}\, \mathfrak{e})}{\nu_{LA} - \nu_1} + \frac{(\mathfrak{M}_{AL}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{LR}\, \mathfrak{e}_1)}{\nu_{LA} - \nu} \right|^2, \quad \nu_1 + \nu \approx \nu_{RA}.$$

Wir erhalten die Wahrscheinlichkeit $W(\nu_1, \nu, \nu')$ des Gesamtprozesses, wenn wir dies mit der relativen Wahrscheinlichkeit multiplizieren, daß die von R aus emittierte Frequenz gerade den Wert ν' und die Polarisation $\mathfrak{e}'$ hat:

$$W_{AN}(\nu_1, \nu, \nu') = \frac{16\pi^4}{h^4} \varrho(\nu_1, \mathfrak{k}_1)\, \varrho(\nu, \mathfrak{k})$$
$$\cdot \left| \sum_L \frac{(\mathfrak{M}_{AL}\, \mathfrak{e}_1)\, (\mathfrak{M}_{LR}\, \mathfrak{e})}{\nu_{LA} - \nu_1} + \frac{(\mathfrak{M}_{AL}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{LR}\, \mathfrak{e}_1)}{\nu_{LA} - \nu} \right|^2$$
$$\cdot \frac{16\pi^2}{h^2} \sigma(\nu') \frac{\Gamma_R + \Gamma_N}{\Gamma_R} \frac{|(\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')|^2}{(\Gamma_R + \Gamma_N)^2 + (\nu' - \nu_{RN})^2}. \tag{42}$$

Nehmen wir nun, wie oben, $\nu_1 \sim \nu_{KA}$ an, aber $\nu_1 - \nu_{KA} \gg \Gamma_K$, so können wir in der Summe über L alle Glieder bis auf das erste Glied von $L = K$ weglassen und erhalten nach Einführung der räumlich isotropen mittleren Strahlungsdichte $\bar{\varrho}(\nu_1)$

$$W_{AN} = \frac{2^8\pi^6}{3h^6} \bar{\varrho}(\nu_1) \frac{|\mathfrak{M}_{AK}|^2\, |(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e})|^2}{(\nu_{KA} - \nu_1)^2}$$
$$\cdot \varrho(\nu, \mathfrak{k})\, \sigma(\nu') \frac{\Gamma_R + \Gamma_N}{\Gamma_R} \frac{|(\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')|^2}{(\Gamma_R + \Gamma_N)^2 + (\nu' - \nu_{RN})^2},$$

was infolge (28) mit (40) für unentartete R identisch ist.

Die Formel (42) folgt übrigens auch sofort aus der allgemeinen mehrstufigen Streuformel (25), wenn man, statt wie bisher $\nu_1 \sim \nu_{KA}$, $\nu_2 \sim \nu_{NA}$ annimmt: $\nu' \approx \nu_{RN}$, $\nu_2 \approx \nu_{NA}$. Sie stellt also die Verallgemeinerung von (40) für den Fall dar, wo nicht mehr $\nu_1 \sim \nu_{KA}$ gilt. Jedoch kann man dann die Ausstrahlung ν' nicht mehr als Streuvorgang von einem bestimmten Anfangszustand K aus bezeichnen, da in (42) kein Niveau L als Ausgangspunkt der Absorption von ν ausgezeichnet ist.

Wir diskutieren nun den Resonanzfall von (30), der für

$$\nu \approx \nu_{RK} \tag{43}$$

[1]) l. c.

eintritt, wenn die Abweichung der eingestrahlten Frequenz von einer von K ausgehenden Absorptionsfrequenz mit der Linienbreite vergleichbar wird. Der Resonanzfall $\nu \approx \nu_{NR}$, an einem Zwischenniveau, das tiefer als das Endniveau liegt, ist nicht interessant, da die damit verbundene Ausstrahlung der Frequenz ν_{KR} mit der spontanen Emission $K - R$ im wesentlichen identisch ist.

Bei Gültigkeit von (43) hingegen ist der Integrand von (30) an der Stelle $\Delta_K \approx 0$, $\Delta_N \approx 0$, $\nu \approx \nu_{RK}$, $\nu' \approx \nu_{RN}$ besonders groß, da in allen drei Faktoren Resonanznenner der Ordnung Γ^2 (bzw. $i\Gamma$) auftreten. Wir betrachten vorerst Resonanz an einem unentarteten Niveau R. In der Summe über R kann man alle Glieder gegen dasjenige, das Resonanz ergibt, vernachlässigen. Weiter eliminieren wir die δ-Funktion, indem wir $\Delta_N = \nu - \nu' + \Delta_K + \nu_{KN}$ setzen und nur über Δ_K integrieren:

$$W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}') = \frac{16\pi^4}{h^4} w_K \cdot \varrho(\nu, \mathfrak{k})\, \sigma(\nu') \cdot \int_{\Delta_K \sim 0} \frac{\bar{\varrho}(\nu_{KA} + \Delta_K)\, \Gamma_K/\pi}{\Delta_K^2 + \Gamma_K^2}$$

$$\cdot \frac{\Gamma_N/\pi}{(\nu - \nu' + \Delta_K + \nu_{KN})^2 + \Gamma_N^2} \frac{|(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')|^2}{(\nu_{RK} + \Delta_K - \nu)^2 + \Gamma_R^2}\, \mathrm{d}\Delta_K. \quad (44)$$

Die Intensitätsverteilung bei gegebenen ν hängt noch vom Verlauf der anregenden Strahlungsdichte $\bar{\varrho}(\nu_1)$ in der Nähe der Resonanzstelle ab. Wird mit einem gegen die Linienbreite schmalen Frequenzintervall an der Stelle $\nu_1 = \nu_{KA} + \Delta_0$ eingestrahlt, so erhalten wir aus (44) die Intensitätsverteilung

$$W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}') = \text{const} \frac{|(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')|^2}{(\nu - \nu' + \nu_{KN} - \Delta_0)^2 + \Gamma_N^2},$$

wobei die Konstante nur von Δ_0 und ν abhängig ist. Die Linie hat die gewöhnliche Form und die Breite des Endzustandes Γ_N. Der Schwerpunkt liegt bei $\nu_{KN} + \nu - \Delta_0$. Ist hingegen, wie bei den meisten praktischen Fällen, die Anregungsquelle $\bar{\varrho}(\nu_1)$ konstant über die ganze Resonanzstelle, so können wir (44) in der Form

$$W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}') = \frac{16\pi^4}{h^4} w_K\, \bar{\varrho}(\nu_{KA})\, \varrho(\nu, \mathfrak{k})\, \sigma(\nu')$$

$$\cdot \frac{\pi}{\Gamma_R} |(\mathfrak{M}_{KR}\, \mathfrak{e})\, (\mathfrak{M}_{RN}\, \mathfrak{e}')|^2\, J(\nu, \nu') \quad (45\,\mathrm{a})$$

schreiben, wobei $J(\nu, \nu')$ die relative Form der Streulinie als Funktion der eingestrahlten Frequenz ν angibt und auf 1 normiert ist:

$$\int J(\nu, \nu')\,\mathrm{d}\,\nu\,\mathrm{d}\,\nu' = 1.$$

$$J(\nu, \nu') = \frac{1}{\pi^3}\int \frac{\Gamma_K}{\Delta_K^2+\Gamma_K^2}\cdot\frac{\Gamma_R}{(\nu_{RK}-\Delta_K-\nu)^2+\Gamma_R^2}\cdot\frac{\Gamma_N}{(\nu_{NK}-\Delta_K-\nu+\nu')^2+\Gamma_N^2}\mathrm{d}\Delta_K, \quad (45\mathrm{b})$$

Der Bau dieses nicht übersichtlich auswertbaren Integrals läßt sich leicht folgendermaßen deuten: Man nimmt an, daß die Energiewerte aller drei Terme K, R, N in der bekannten Weise nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (34) um ihre Mittelwerte schwanken. Man kann die Intensitätsverteilung in der Streulinie, abgesehen von der Polarisation, dann in der Weise erhalten, daß man die Wahrscheinlichkeiten der Termwerte von K, R und N beachtet, die mit der Absorption bzw. Emission der gegebenen Frequenzen ν und ν' erreicht werden. Geht die Absorption von einem um Δ_K verschobenen Term K aus, so wird ein um $\nu_{RK}-\Delta_K-\nu$ verschobener Term R und ein um $\nu_{NK}-\Delta_K-\nu+\nu'$ verschobener Term N erreicht. Die relative Intensitätsverteilung $J(\nu, \nu')$ muß dann aus dem Produkt dieser drei Wahrscheinlichkeiten bestehen, welches über alle möglichen Werte von Δ_K integriert werden muß. Für den Grenzfall $|\nu-\nu_{RK}| \gg \Gamma_R, \Gamma_K$ teilt sich $J(\nu, \nu')$ in zwei Linien:

$$J(\nu, \nu') = \frac{\Gamma_R}{\Gamma_R+\Gamma_K}\,\frac{(\Gamma_K+\Gamma_N)/\pi}{(\nu+\nu_{KN}-\nu')^2+(\Gamma_K+\Gamma_N)^2} + \frac{\Gamma_K}{\Gamma_R+\Gamma_K}\,\frac{(\Gamma_R+\Gamma_N)/\pi}{(\nu_{RN}-\nu')^2+(\Gamma_R+\Gamma_N)^2},$$

die der Ramanstreuung $\nu' = \nu+\nu_{KN}$ und der anomalen Streuung $\nu' = \nu_{RN}$ entsprechen.

Der Ausdruck (44) wird nicht so übersichtlich, wenn R entartet ist, da dann die Summe über die entarteten Komponenten innerhalb des dritten Faktors von (30) auftritt. Handelt es sich aber um Richtungsentartung, so läßt sich dies wesentlich vereinfachen, da die Lebensdauern von richtungsentarteten Niveaus stets alle gleich groß sind. Man kann daher den für alle R gemeinsamen Nenner aus der Summe herausheben und erhält dann wieder Ausdruck (44) mit dem Unterschied, daß an Stelle von

$$|(\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})\,(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')|^2$$

nun

$$|\sum_R (\mathfrak{M}_{KR}\mathfrak{e})\,(\mathfrak{M}_{RN}\mathfrak{e}')|^2$$

zu stehen kommt.

b) Entarteter Anfangs- und Endzustand. Wenn der Anfangszustand K des Streuprozesses entartet ist, so ist nach der Kr.-H.-Formel die Intensität der Gesamtstreuung gegeben durch die Summe der auf Grund der gewöhnlichen Streuformel resultierenden Streuintensitäten jeder einzelnen Komponente von K. Dies ist bei angeregten Anfangszuständen nur solange richtig, als alle entarteten Komponenten in unabhängiger Weise angeregt werden, so daß keine Phasenbeziehungen zwischen den Komponenten bestehen. Sind hingegen feste Phasenbeziehungen vorhanden, so müssen die Streuamplituden und nicht die Intensitäten der entarteten Komponenten addiert werden. Dieses Ergebnis läßt sich, wie folgt, aus der mehrstufigen Streuformel ableiten: Wir erhalten nun statt (26)

$$\Phi = \sum_{K_i} \sum_{N_i} \frac{(\mathfrak{M}_{AK_i} \mathfrak{e}_1)}{(\nu_{K_iA} - \nu_1 + i\Gamma_{K_i})} \frac{(\mathfrak{M}_{N_iA} \mathfrak{e}_2)}{(\nu_{N_iA} - \nu_2 + i\Gamma_{N_i})} \sum_R \left[\frac{(\mathfrak{M}_{KR} \mathfrak{e}) (\mathfrak{M}_{RN} \mathfrak{e}')}{\nu_{RA} - \nu_1 - \nu + i\Gamma_R} + \frac{(\mathfrak{M}_{KR} \mathfrak{e}') (\mathfrak{M}_{RN} \mathfrak{e})}{\nu_{RA} - \nu_1 + \nu' + i\Gamma_R} \right], \tag{46}$$

wobei die ersten beiden Summen über die entarteten Komponenten von K und N zu erstrecken sind. Um $W(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}')$ zu berechnen, muß man die nach (12) aus (46) gebildete Wahrscheinlichkeit des Gesamtprozesses über ν_1 und ν_2 und über die Richtungen $\mathfrak{e}_1$ und $\mathfrak{e}_2$ integrieren. An Stelle von (27) erhält man somit

$$W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}') = 4\pi^2 \left(\frac{2\pi}{h^2}\right)^4 \varrho(\nu, \mathfrak{k}) \sigma(\nu') \cdot \int d\nu_1 \int d\nu_2 \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 |\Phi|^2,$$

wobei Φ durch (45) gegeben ist.

Man kann daraus ersehen, daß die von den einzelnen Übergängen herrührende Streuung sich nicht unabhängig zusammensetzt, sondern in einer von der Anregung abhängigen kohärenten Weise, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß erst über die entarteten Komponenten summiert und dann absolut quadriert wird. Wenn die Summierung nach der Quadrierung durchgeführt würde — was einer Phasenmittelung über die Komponenten gleichkommt, — so würde $W_{KN}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}')$ identisch sein mit

$$W_{KN} = \sum_{i,j} W_{K_iN_j}(\nu, \mathfrak{k}, \nu', \mathfrak{k}'), \tag{47}$$

wobei $W_{K_iN_j}$ nach Formel (29) oder (30) für nichtentartete Zustände einzusetzen ist.

Wir wollen uns im folgenden auf die räumliche Richtungsentartung beschränken. Hier läßt sich eine Mittelung über die Phasen der Komponenten dadurch erzielen, daß die Anregung mit einer räumlich isotropen Energiequelle vorgenommen wird. Dies folgt daraus, daß jede Phasenbeziehung

einer räumlichen Orientierung gleichkommt, so daß eine isotrope Anregung keine Phasenbeziehung hervorrufen kann. Hieraus ist sofort ersichtlich, daß man die Komponenten des Endzustandes jedenfalls als unabhängig ansehen kann, da die Ausstrahlung stets isotrop vor sich geht und keine Richtung auszeichnet. Dasselbe kann man auch für den Anfangszustand bei thermischer Anregung voraussetzen und somit in diesem Falle Formel (47) und die Ergebnisse des vorigen Abschnittes auf jede Komponente anwenden. Eine Reduktion des entarteten auf den nichtentarteten Fall erhält man selbstverständlich auch dann, wenn die Anregung so beschaffen ist, daß nur eine Komponente angeregt wird, wie es z. B. bei polarisiertem Licht der Fall sein kann.

Es wurde bisher stets angenommen, daß der Grundzustand A selbst unentartet ist. Ist dies nicht der Fall, so muß man die Anregung von allen Komponenten A_i aus betrachten, also alle mehrfachen Streuprozesse berücksichtigen, die von irgendeiner Komponente von A beginnen und zu irgendeiner Komponente A_i führen, und deren Wahrscheinlichkeiten addieren. Dies ändert natürlich nichts in jenen Fällen, wo K unentartet ist oder wo die entarteten Komponenten phasenunabhängig sind, da die dann gültige Formel (30) keine Größen mehr enthält, die sich direkt auf den Grundzustand beziehen.

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Niels Bohr meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Gelegenheit, an seinem Institut arbeiten zu können und für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit; ebenso schulde ich Herrn Dr. G. Placzek für wertvolle Hilfe besonderen Dank.

Kopenhagen, Institut for teoretisk Fysik.

Über das Bogenspektrum von Cer.

Von **Paul Karlson** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. August 1933.)

Der erste Schritt zur Termordnung des Cer-Spektrums wird getan, indem auf Grund der Temperaturklassenzugehörigkeit, der Linienintensität und der Kombinationsbeziehungen von den etwa 3000 Linien des Ce I 540 Linien als Übergänge zwischen 105 Energieniveaus klassifiziert werden. Es gelingt, den Niveaus die Absolutwerte der inneren Quantenzahlen zuzuordnen. Ihre Zusammenfassung zu Spektraltermen wird begonnen: Der Grundterm des Ce I-Spektrums ist ein $a\,^3H^0$-Term aus der Konfiguration $4f\,5d\,6s^2$. In Verbindung mit dem nächsthöheren Serienglied $b\,^3H^0$ ergibt sich aus der extrapolierten Seriengrenze eine Ionisierungsspannung von 6,54 Volt.

Eine genaue Kenntnis der Spektren der seltenen Erden ist von mehr als bloß systematischem Interesse, denn noch heute sind viele Eigenschaften dieser in mancher Hinsicht merkwürdigen Elemente nicht oder nur teilweise geklärt. Es sei nur an die bemerkenswert scharfen Absorptions- und Phosphoreszenzspektren, an den Paramagnetismus der Ionen und an die große Bedeutung der seltenen Erden für die Astrophysik erinnert. Erst die Termordnung der Erdspektren wird eine weiter ins einzelne gehende Deutung der Beobachtungsergebnisse bringen können.

Im Anschluß an die Analyse des Hafniums hat Meggers[1]) einen Überblick über Bogen- und Funkenspektrum der schwersten seltenen Erde, Lutetium ($Z = 71$), gegeben; in der vorliegenden Arbeit ist der Versuch gemacht, das Spektrum des Cer, des ersten Elements der Gruppe, zu deuten.

Die größte Schwierigkeit für die spektroskopische Forschung ist die gewaltige Linienfülle der seltenen Erden.

So sagt Kayser im Handbuch der Spektroskopie: „Das Cer-Spektrum gehört zu den linienreichsten, die wir kennen, zugleich zu den am wenigsten charakteristischen. Es sind über 5000 Linien gemessen, von welchen gewiß 4000 die Intensitätsbeziehung 1 oder 2 besitzen, nur ganz wenige 10 erreichen." Zwischen Bogen- und Funkenspektrum besteht kein merklicher Unterschied; die stärksten Linien des Bogenspektrums gehören ausnahmslos dem einmal ionisierten Cer-Atom an, so vor allem die einigermaßen auffällige Gruppe um λ 4000.

---

[1]) W. F. Meggers, Bur. Stand. Journ. Res. **5**, 73, 1930.

Für das gesamte Cer-Spektrum liegt eine Reihe guter Messungen vor. Ph. Klein[1]) mißt von λ 2500 bis λ 4500, Kiess[2]) von λ 5500 aufwärts bis λ 9000, beide nach internationalen Normalen. Ihre Angaben wurden vor allem im Zwischengebiet ergänzt durch die Messungen von Bakowski[3]) und Exner-Haschek[4]), die auf I. Å reduziert wurden. Natürlich leidet die Genauigkeit der Wellenzahlbeziehungen immer, wenn man gezwungen ist, die Messungen mehrerer Autoren zu berücksichtigen. Leider stimmen auch die Angaben verschiedener Beobachter nicht sehr gut miteinander überein; es kommen Differenzen bis zu 0,1 Å und mehr vor, obwohl die Linien auf tausendstel oder hundertstel Ångströmeinheiten gemessen wurden. Kayser führt diese Unstimmigkeiten zum Teil darauf zurück, daß vielfach — wie bei der großen Linienzahl selbstverständlich — mehrere Linien zusammenfallen. Solche Komplexlinien, die mitunter auch eine Verdoppelung oder Selbstumkehr vortäuschen können, erschweren natürlich die Messung.

Eine große Hilfe waren wie immer die Untersuchungen von A. S. King[5]). King photographiert das gesamte Cer-Spektrum im Bogen, im Funken und im elektrischen Kohleofen. Durch die in seiner Arbeit zum ersten Male durchgeführte Unterscheidung von Bogen- und Funkenlinien ist die vorliegende Analyse überhaupt erst ermöglicht worden. Er gibt für rund 1400 Linien genaue Intensitätsangaben, Temperaturklasse und Zugehörigkeit zum neutralen oder ionisierten Atom. Was die fundamentale Trennung von Bogen- und Funkenlinien angeht, so ergibt sich als Resultat seiner Untersuchung, daß unterhalb λ 5000 fast alle stärkeren Linien, mit wenigen von ihm angegebenen Ausnahmen, dem Ce II zuzurechnen sind. Im Grün verschiebt sich das Intensitätsverhältnis zugunsten des Bogenspektrums, und die von Kiess angegebenen Linien oberhalb λ 5500 entstammen fast durchweg dem neutralen Atom. Die stärksten Linien von Ce I liegen im grüngelben Gebiet; es ist dieselbe Liniengruppe, die auch die charakteristische Farbe des Cer-Bogens bewirkt (vgl. Fig. 1).

Der Zeemaneffekt ist für eine Anzahl von Linien von Margenau[6]) untersucht worden, doch war die verwendete Auflösung bei weitem zu gering, und er hat keine Trennung der Komponenten erreicht.

---

[1]) Ph. Klein, ZS. f. wiss. Phot. **18**, 45, 1919.
[2]) C. C. Kiess, Hopkins u. Kremers, Sc. Papers Bur. of Stand. **17**. 317, 1921.
[3]) A. Bakowski, ZS. f. wiss. Phot. **4**, 74, 1906.
[4]) Exner-Haschek, Spektren der Elemente. Leipzig 1911.
[5]) A. S. King, Astrophys. Journ. **68**, 194, 1928.
[6]) H. Margenau, Phys. Rev. **30**, 458, 1927.

Aston[1]) hat in seinem Massenspektrographen zwei Isotope, Ce 140 und Ce 142, gefunden. Eine Isotopenverschiebung macht sich jedoch nicht bemerkbar, sie wäre — wenn überhaupt vorhanden — wohl nur bei größter Auflösung festzustellen.

Fig. 1. Cer-Bogen (1 m-Konkavgitter, 2. Ordnung).

Lang[2]) mißt im äußersten Ultraviolett zwischen λ 400 und λ 2000 eine Anzahl von Cer-Linien, die aber dem Funkenspektrum zuzurechnen sind. Damit erstreckt sich die Kenntnis des Cer-Spektrums lückenlos von λ 400 bis λ 9000 Å. Auf eigenen Aufnahmen im ultravioletten Gebiet habe ich eine Anzahl neuer Linien gefunden, die der Vollständigkeit halber hier angegeben seien. Zu den Aufnahmen wurde ein großer Quarzprismen-Spektrograph in Autokollimation benutzt, der dank der Freundlichkeit von Prof. Weidert vom optischen Institut der Technischen Hochschule zur Verfügung stand. Das Quarzprisma (brechender Winkel 30°) war mit Hochheimscher Versilberung versehen und erlaubte Aufnahmen bis herunter zu λ 2200. Als Lichtquelle diente ein Kohlebogen, dessen dicke positive Elektrode ausgehöhlt und mit Cer-Oxyd der Firma Kahlbaum beschickt wurde; als negativer Pol wurde ein dünner, spitzer Kohlestab gewählt.

Der Bogen brannte, sobald einmal das Cer-Oxyd geschmolzen war, ruhig und gleichmäßig, unter Entwicklung eines sehr hellen, gelblichweißen Lichtes. Die Kohlebanden traten in ihrer Intensität genügend zurück. Die Aufnahme erfolgte auf Agfa-Extrarapidplatten. Die gefundenen Linien sind in Tabelle 1 zusammengestellt und mit den Funkenlinien Kings[3]) verglichen.

[1]) F. W. Aston, Nature **114**, 273, 1924.
[2]) R. J. Lang, Phil. Trans. (A) **224**, 371, 1924.
[3]) A. S. King u. R. B. King, Astrophys. Journ. **75**, 40, 1932.

Als letzte Arbeit muß der Versuch von E. Paulson[1]) erwähnt werden, im Cer-Spektrum Linienpaare gleicher Wellenzahldifferenz zu finden. Paulson hat sich aber auf die 30 stärksten Linien des Bogenspektrums beschränkt und damit nur Funkenlinien in Betracht gezogen.

Tabelle 1. Ultraviolette Linien im Cer-Bogen.

λ_{Luft}	King	λ_{Luft}	King
2408,57 (2)	—	2318,87 (0)	18,70
2361,42 (1)	—	2314,36 (1)	14,39
2360,62 (1)	Fe?	2311,84 (1)	—
2328,20 (0)	27,95?	2284,72 (0)	84,64
2323,25 (1 *u*)	—	2277,27 (0)	—

Tabelle 2. Besetzungszahlen der einzelnen Elektronengruppen.

	1	2		3			4				5			6		
	s	*s*	*p*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*	*f*	*s*	*p*	*d*	*s*	*p*	*d*
54 X	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6				
55 Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		1		
56 Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6		2		
57 La	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1	2		
72 Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2	2		

Tabelle 2 zeigt die Elektronenanordnung in den dem Cer vorangehenden Elementen der sechsten Periode des periodischen Systems nach Hund.

Wie man sieht, beginnt mit dem Lanthan die Anlagerung der 5 *d*-Elektronen.

Bohr hat nun das Auftreten der Gruppe der seltenen Erden durch die Annahme erklärt, daß sich nach dem Lanthan der Ausbau der 5 *d*-Schale nicht fortsetzt, sondern zunächst die 4 *f*-Elektronen eingefügt werden. Diese Einfügung beginnt mit dem Cer ($Z = 58$) und endet mit dem Abschluß der 4 *f*-Schale durch den Einbau des 14. Elektrons beim Lutetium ($Z = 71$). Da eine abgeschlossene Schale bekanntlich keinen resultierenden Drehimpuls besitzt, bietet das Lutetium noch ein verhältnismäßig einfaches Bild: Es bleiben nur drei Valenzelektronen übrig, als Grundterm ergibt sich ein $5\,d^2D$-Term. Meggers hat in der oben erwähnten Arbeit diese Anschauung bestätigen können. Mit dem Hafnium setzt sich dann die Vervollständigung der 5 *d*-Schale fort. Außerhalb der Xenonschale enthält das Cer vier Elektronen, darunter ein 4 *f*-Elektron. Für die drei anderen

[1]) E. Paulson, Dissertation Lund 1914.

ergeben sich nur die beiden Möglichkeiten $6s^2\,5d$ und $6s\,5d^2$; die 6 p-Elektronen sind weniger fest gebunden, und ihre Anlagerung beginnt erst nach beendetem Ausbau der 4 f- und der 5 d-Schale mit dem Tellur. Für die tiefliegenden Terme des Ce I sind also die Elektronenkonfigurationen $4f\,5d\,6s^2$ bzw. $4f\,5d^2\,6s$ verantwortlich.

$4f\,5d\,6s^2$. Die Zusammensetzung eines f-Elektrons ($l = 3$) und eines d-Elektrons ($l = 2$) ergibt eine Reihe von Termen mit $L = 5, 4, \ldots, 1$ und $S = 0, 1$. Die abgeschlossene 6 s-Schale bleibt ohne Einfluß. Von dieser Konfiguration sind also die Terme

$$\begin{array}{ccccc} {}^3H^0 & {}^3G^0 & {}^3F^0 & {}^3D^0 & {}^3P^0 \\ {}^1H^0 & {}^1G^0 & {}^1F^0 & {}^1D^0 & {}^1P^0 \end{array}$$

zu erwarten; sie sind ungerade. Der tiefste unter ihnen ist der ${}^3H^0$-Term.

$4f\,5d^2\,6s$. Nach der Paulischen Regel für äquivalente Elektronen sind bei dem Zusammenwirken zweier d-Elektronen gleicher Hauptquantenzahl nur die Terme ${}^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$ erlaubt; die Anlagerung eines s-Elektrons bewirkt nur eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Multiplizität um 1. Durch Anlagerung des f-Elektrons entstehen die folgenden ebenfalls ungeraden Terme.

$$\begin{array}{lccccccc} 5d^2\,({}^3F)\,6s\,4f & {}^5J^0 & {}^5H^0 & {}^5G^0 & {}^5F^0 & {}^5D^0 & {}^5P^0 & {}^5S^0 \\ & {}^3J^0 & {}^3H^0 & {}^3G^0 & {}^3F^0 & {}^3D^0 & {}^3P^0 & {}^3S^0 \\ & {}^3J^0 & {}^3H^0 & {}^3G^0 & {}^3F^0 & {}^3D^0 & {}^3P^0 & {}^3S^0 \\ & {}^1J^0 & {}^1H^0 & {}^1G^0 & {}^1F^0 & {}^1D^0 & {}^1P^0 & {}^1S^0 \end{array}$$

und die etwas höher liegenden

$$\begin{array}{ll} 5d^2\,({}^3P)\,6s\,4f & {}^{5,3,3,1}(G,\ F,\ D)^0 \\ 5d^2\,({}^1G)\,6s\,4f & {}^{3,1}(K,\ J,\ H,\ G,\ F,\ D,\ P)^0 \\ 5d^2\,({}^1D)\,6s\,4f & {}^{3,1}(H,\ G,\ F,\ D,\ P)^0 \\ 5d^2\,({}^1S)\,6s\,4f & {}^{3,1}(F^0 \end{array}$$

mit dem ${}^5J^0$ als Grundterm.

Es sind also nicht weniger als 76 tiefliegende Terme vorhanden — damit ist die überaus große Linienfülle des Cer-Spektrums ohne weiteres verständlich. Der Grundterm des Ce I wäre, je nachdem die erste oder die zweite Elektronenkonfiguration den energetisch tiefsten Zustand des Atoms ergibt, ein ${}^3H^0$- oder ein ${}^5J^0$-Term.

Hund hat in seinem Buch die Vermutung ausgesprochen, daß für die leichteren seltenen Erden die Anordnung $fdds$ den tiefsten Zustand liefert, und dementsprechend als Grundterm einen ${}^5J^0$ erwartet. Es erwies sich aber, daß dieser Term unter den tiefsten Niveaus nicht vorhanden war und jedenfalls nicht die stärksten Linien liefern konnte. Linienintensität

und Verlauf der inneren Quantenzahlen sprachen vielmehr zwanglos und eindeutig für ein Triplett — *es mußte demnach der $fdss\ ^3H^0$-Term als Grundterm des* Ce I *betrachtet werden.*

Eine gewisse Stütze fand diese Annahme durch die Untersuchung des ersten Funkenspektrums, dessen Analyse ebenfalls begonnen worden ist. Ein erster Blick auf dieses Spektrum zeigt, daß die schon von Paulson bemerkte konstante Differenz $\Delta\nu = 1131\ \mathrm{cm}^{-1}$ eine überragende Rolle zu spielen scheint, da sie einen großen Teil der stärksten Linien, vor allem der Linien, welche Selbstumkehr zeigen, verbindet. Sicher jedenfalls ist diese Differenz reell; bei der Beurteilung von Paulsons Arbeit muß man bedenken, daß er zwar nur vier Linienpaare angibt, aber bei seinen Untersuchungen auch nur die 30 stärksten Cer-Linien in Betracht gezogen hatte, so daß zufällige Zahlenkoinzidenzen zumindest unwahrscheinlich waren.

Das auffällige Hervortreten dieser einen Differenz legt die Vermutung nahe, daß der Grundterm des Cer-Funkenspektrums ein Dublett, vielleicht der $ssf\ ^2F^0$-Term ist. Durch Anlagerung des d-Elektrons entsteht daraus der $^3H^0$-Term als tiefster Term von Ce I.

Die bisherigen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen niedergelegt. Tabelle 3 gibt die gefundenen Energieniveaus, die innere Quantenzahl j und für einige Niveaus die Deutung und die Elektronenkonfiguration. Die ungeraden Niveaus sind wie üblich durch ein kleines ^{0} hinter der Niveaunummer bezeichnet (z. B. 16^0). In Tabelle 4 sind die eingeordneten Linien und ihr Ursprung enthalten[1]).

Der Grundterm kombiniert mit einem zweiten Gebilde, das als ^5J-Term gedeutet wird. Das letzte Energieniveau $j = 8$ dieses Terms ist allerdings noch nicht sichergestellt, weil sich unter den bisher festgelegten Niveaus der tiefen Gruppe keines mit genügend großer Quantenzahl j befindet. Dieses Multiplett enthält eine Anzahl der stärksten Linien des neutralen Cer-Spektrums (die Linien größer Intensität in Ce I werden von Kiess mit der Intensität 6 gegeben). Es ist in Tabelle 5 aufgeführt.

[1]) Kurz vor der Niederschrift dieser Arbeit erschien eine ausführliche Analyse der Lanthanspektren (La I, La II, La III) von Russell und Meggers (H. N. Russell u. W. F. Meggers, Bur. of Stand. Journ. of Res. **9**, 625, 1932). Die Autoren finden, daß auch bei La wie bei Y und Sc die energetisch tiefste Elektronenkonfiguration durch *ssd* geliefert wird. Danach ist es also äußerst wahrscheinlich, daß sich die drei Außenelektronen des Cer auch in den *ssd*-Bahnen bewegen, und es wird erklärlich, daß die Suche nach dem $^5J^0$ als Grundterm vergeblich sein mußte. Immerhin muß dieser Term unter den tiefsten des Spektrums vorhanden sein, und seiner Auffindung und damit der zweifelsfreien Festlegung eines Vertreters der tiefen metastabilen $4f\,5d^2\,6s$-Gruppe wäre das Hauptaugenmerk bei einer Weiterführung dieser Arbeit zu schenken.

Die Linien gehören der Kingschen Temperaturklasse I an, bis auf λ 5835,84 (II). Auf den ersten Blick wirkt die Aufspaltung des Grundterms überraschend klein ($\Delta\nu = 800\,\mathrm{cm}^{-1}$). Es ist aber zu bedenken, daß es sich um einen Term von sehr großem Bahndrehimpuls L handelt, einen H-Term, und daß bekanntlich mit steigender Nebenquantenzahl die Aufspaltungen kleiner werden.

Die nun festgelegte mittlere Niveaugruppe führte zur Entdeckung einer zweiten, ungefähr im gleichen Abstande darüber gelegenen Termfolge. Von diesen, wieder ungeraden Niveaus ist vorläufig nur ein einziger Term, der $b\,{}^3H^0$ gedeutet worden. Die hohen Niveaus geben aber durch ihre Kombinationen mit den höher gelegenen Niveaus der Mittelgruppe Anlaß zu einer Reihe von Linien, die weit im Ultrarot liegen und dadurch eine sichere Stütze der hohen Terme darstellen. Die größte Schwierigkeit und Hauptfehlerquelle bei der Untersuchung von Komplexspektren bildet ja das Auftreten von irrealen Differenzen. In der Tat lassen sich bei einer Linienfülle, wie sie etwa Kiess im Gelb und nahen Rot angibt, wo beinahe auf jede Ångströmeinheit eine oder gar mehrere Linien fallen, zu jeder willkürlichen Wellenzahldifferenz eine Menge Linienpaare finden. Im Ultrarot aber bedecken die Linien die Frequenzskale sehr viel weniger dicht, und die Gefahr wird entsprechend kleiner.

Tabelle 3. Relative Energieniveaus in Ce I.

Bezeichnung	cm^{-1}	j	Bezeichnung	cm^{-1}	j
1° $a\,{}^3H^0_4$	0,00	4	21	17301,50	4
2°	24,15	2	22 $z\,{}^5J_4$	17316,80	4
3°	195,85	5	23 $z\,{}^5J_5$	17406,10	5
4° $a\,{}^3H^0_5$	264,00	5	24 $z\,{}^3G_3$	17631,90	3
5°	593,40	5	25 $z\,{}^3G_4$	17805,30	4
6° $a\,{}^3F^0_3$	803,80	2	26	17812,00	4
7° $a\,{}^3H^0_6$	811,20	6	27 $z\,{}^5J_6$	17942,00	6
8° $a\,{}^3F^0_2$	919,20	3	28	18016,90	4
9°	1012,45	4	29	18254,10	4
10°	1078,50	3	30	18256,70	6
11°	1082,80	7	31	18280,90	6
12°	1159,00	5	32 $z\,{}^3G_5$	18291,80	5
13°	1368,90	4,5	33	18513,30	4
14°	1653,15	5	34 $z\,{}^5J_7$	18542,50	7
15° $a\,{}^3F^0_4$	2423,75	4	35	18754,40	5
16°	2634,10	5	36	19325,60	4,5
17°	3656,45	5	37	19332,65	5
18°	3754,15	4	38	20308,25	4
19	16291,50	5	39	20865,30	6
20	16535,75	3	40	20912,00	4,5

Bezeichnung	cm⁻¹	j	Bezeichnung	cm⁻¹	j
41	21150,10	5	73⁰	35988,25	4
42	21225,40	5	74⁰	36206,45	5
43	21316,45	2,3	75⁰	36463,35	6
44	21323,70	6			
45	21605,55	3	76⁰	36816,80	7
			77⁰	37836,75	4
46	21692,70	4	78⁰	38105,05	4
47	21804,50	5	79⁰	38152,25	4
48	21962,45	4	80⁰	38316,85	4
49	21973,80	4			
50	22172,90	4	81⁰	38362,15	3
			82⁰	38398,25	5
51	22189,55	6	83⁰	38451,90	6
52	22201,80	5	84⁰	38673,80	5
53	22254,90	6,4	85⁰	38691,55	3
54	23552,50	5			
55⁰	31627,15	4	86⁰	38805,50	5
			87⁰	38986,25	5
56⁰	32713,25	4	88⁰	39037,10	5
57⁰	33285,90	4	89⁰	39194,15	6
58⁰	33814,00	4	90⁰	39278,75	4
59⁰	34036,15	5			
60⁰	34322,10	4	91⁰	39673,80	5
			92⁰	39794,05	4
61⁰	34680,80	4	93⁰	40149,10	6
62⁰	34795,80	5	94⁰	40903,00	4
63⁰	34877,55	5	95⁰	40918,40	4
64⁰	34884,00	4			
65⁰	35347,30	4	96⁰	42213,65	4
			97⁰	42627,45	5
66⁰	35365,75	5	98⁰	42902,15	5
67⁰ $b\,^3H_4^0$	35539,45	4	99⁰	42980,50	5
68⁰	35653,40	5	100⁰	45504,25	4
69⁰	35673,05	5			
70⁰ $b\,^3H_5^0$	35688,05	5	101⁰	45867,25	4
			102⁰	46436,30	5
71⁰	35736,20	5	103⁰	46916,50	4
72⁰ $b\,^3H_6^0$	35843,40	6	104⁰	47584,45	5
			105⁰	48447,75	6

Tabelle 4. Eingeordnete Linien von Ce I.

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
3108,962	K	3				32155,78	19 — 105⁰
3220,551	K	1				31041,65	$z\,^5J_5$ — 105⁰
77,134	King	5	II	5	6	30505,71	$z\,^5J_6$ — 105⁰
90,584	K	3				381,02	20 — 103⁰
3301,224	K	1				283,10	21 — 104⁰

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung	
				Bogen	Ofen			
3302,916	K	2				30267,59	$z\,^5J_4$ — 104⁰	
12,684	B	1				178,35	$z\,^5J_5$ — 104⁰	
15,114	K	3 *u*				156,23	$z\,^3G_5$ — 105⁰	
16,350	B	3				144,99	19 — 102⁰	
57,85	K	1				29772,43	26 — 104⁰	
72,538	King	8	I	8	6	642,78	$z\,^5J_6$ — 104⁰	
81,062	B	2				568,05	28 — 104⁰	
3411,571	K	2				304,18	31 — 104⁰	
13,787	B	2				284,61	$z\,^3G_3$ — 103⁰	
33,131	King	?	II	?	6	119,61	$z\,^5J_4$ — 102⁰	im Bog. mit Ce II zusf.
33,686	K	4				114,90	37 — 105⁰	Ce II?
34,133	King	8	II	8	8	111,11	$z\,^3G_4$ — 103⁰	
43,710	B	2				030,16	$z\,^5J_5$ — 102⁰	
91,699	K	3	I	15	12	28631,19	$z\,^3G_4$ — 102⁰	
92,488	King	6	II	6	6	624,72	$z\,^3G_5$ — 103⁰	
3501,596	K	4	I	15	12	550,26	$z\,^5J_4$ — 101⁰	
08,465	K	4				494,37	$z\,^5J_6$ — 102⁰	Ce II?
12,562	K	2 *u*				461,14	$z\,^5J_5$ — 101⁰	
19,725	K	3 *ra*				403,22	33 — 103⁰	
46,643	K	2				187,65	$z\,^5J_4$ — 100⁰	
49,837	B	1				162,29	35 — 103⁰	
52,054	K	2				144,72	$z\,^3G_5$ — 102⁰	
86,764	K	2				27872,36	$z\,^3G_3$ — 100⁰	
3609,229	King	3	II	3	3	698,88	$z\,^3G_4$ — 100⁰	
25,373	King	10	I	10	10	575,54	$z\,^3G_5$ — 101⁰	
73,738	K	2				212,51	$z\,^3G_5$ — 100⁰	
3856,62	EH	1				25922,12	19 — 96⁰	
95,450	K	1				663,73	$z\,^5J_4$ — 99⁰	
3907,41	EH	2				585,18	$z\,^5J_4$ — 98⁰	
09,045	K	2				574,48	$z\,^5J_5$ — 99⁰	
16,687	King	5	I	5	8	524,58	40 — 102⁰	
21,071	B	1				496,04	$z\,^5J_5$ — 98⁰	
34,081	King	15	I	15	15	411,73	50 — 104⁰	
49,817	K	3	I	30	20	310,49	$z\,^5J_4$ — 97⁰	
63,371	K	3				223,93	46 — 103⁰	
3963,777	King	3	II	3	5	25221,34	$z\,^5J_5$ — 97⁰	
92,709	King	4	II	4	4	038,60	$z\,^5J_6$ — 99⁰	
4005,231	King	?	I	?	25	24960,32	$z\,^5J_6$ — 98⁰	im Bog. mit Fe zusf.
28,626	King	3	II *A*	3	6	815,37	26 — 97⁰	
43,480	K	1				724,21	30 — 99⁰	
49,366	K	2				688,27	$z\,^3G_5$ — 99⁰	
49,80	EH	1				685,63	$z\,^5J_6$ — 97⁰	
56,339	K	2				645,83	30 — 98⁰	
65,167	K	3				592,31	40 — 100⁰	
66,915	K	1	I	20	15	581,75	$z\,^3G_3$ — 96⁰	

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
4095,817	B	1				24408,29	$z\,^3G_4$ — 96⁰
4106,137	K	3				346,95	31 — 97⁰
60,144	K	2				030,88	54 — 104⁰
79,080	K	2				23921,99	$z\,^3G_5$ — 96⁰
83,160	King	4	II	4	4	898,66	45 — 100⁰
4238,560	K	1				586,30	$z\,^5J_4$ — 94⁰
51,861	K	3				512,52	$z\,^5J_5$ — 95⁰
54,690	King	8	I	8	15	496,89	$z\,^5J_5$ — 94⁰
75,566	K	4				382,16	19 — 91⁰ Ce II?
91,544	B	1				295,11	37 — 97⁰
92,768	K	4				288,47	$a\,^3H^0$ — 54
93,133	K	2	I	12	15	286,48	$z\,^3G_3$ — 95⁰
4325,308	King	6	II	6	8	113,26	$z\,^3G_4$ — 95⁰
65,36	EH	1				22901,21	28 — 95⁰
68,231	K	4				886,15	28 — 94⁰ Ce II?
95,73	K	1 *u*	II	12	10	742,98	$z\,^5J_5$ — 93⁰
96,036	King	30	I	30	20	741,40	$a\,^3H^0_6$ — 54
4418,33	EH	1				626,65	$z\,^3G_5$ — 95⁰
21,33	EH	1				611,30	$z\,^3G_5$ — 94⁰
47,701	King	15	I	15	15	477,24	$z\,^5J_4$ — 92⁰
62,02	EH	1				405,11	33 — 95⁰
65,438	K	2				387,96	$z\,^5J_5$ — 92⁰
71,640	K	2				356,91	$z\,^5J_4$ — 91⁰
89,533	K	1				267,80	$z\,^5J_5$ — 91⁰
4501,84	K	1 *u*				206,93	$z\,^5J_6$ — 93⁰
06,416	K	4	I	25	25	184,38	13⁰ — 54
08,732	K	2				172,99	$a\,^3H^0_4$ — 50
10,924	K	1				162,21	$z\,^3G_3$ — 92⁰
20,410	K	0				115,71	39 — 99⁰
32,015	K	2	II	6	8	059,07	3⁰ — 53
36,648	K	1 *u*				22036,55	39 — 98⁰
42,92	EH	1				006,12	3⁰ — 52
45,452	King	3	II *A*	3	8	21993,87	3⁰ — 51
46,066	K	3	I	20	20	990,90	$a\,^3H^0_5$ — 53
48,888	King	25	I	25	20	977,25	3⁰ — 50
49,63	EH	2				973,67	$a\,^3H^0_4$ — 49
52,066	King	4	I *A*	4	12	961,91	$z\,^5J_4$ — 90⁰
57,02	EH	1				938,04	$a\,^3H^0_5$ — 52
59,57	EH	1				925,77	$a\,^3H^0$ — 51
63,03	EH	1				909,14	$a\,^3H^0_5$ — 50
63,86	EH	1				905,16	38 — 96⁰
70,64	EH	1	II	8	10	872,66	$z\,^5J_5$ — 90⁰
71,48	EH	1				868,64	$z\,^3G_4$ — 91⁰
73,097	B	1				860,91	19 — 79⁰
73,898	B	1				857,08	$z\,^3G_5$ — 93⁰

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
4583,09	King	8	I	8	12	21813,24	19 — 78°
88,39	EH	2				788,05	$z\,^5J_5$ — 89°
89,784	B	3				781,43	20 — 80°
90,491	B	1				778,08	3° — 49
90,706	B	1				777,06	28 — 92°
92,89	EH	1				766,71	3° — 48
4600,23	EH	1	II	3	4	731,98	$z\,^5J_6$ — 91°
02,763	King	5	I *A*	5	10	720,02	$z\,^5J_4$ — 88°
04,88	EH	1				710,03	$a\,^3H^0_5$ — 49
07,290	B	1				698,68	$a\,^3H^0_5$ — 48
08,492	King	20	I	20	20	693,02	$a\,^3H^0_4$ — 46
11,98	EH	1				676,61	42 — 98°
13,54	B	2				669,27	$z\,^5J_4$ — 87°
15,195	King	20	I	20	20	661,51	5° — 53
21,7	EH	1 *br*				631,02	$z\,^5J_5$ — 88°
26,48	EH	1				608,67	3° — 47, 5° — 52
32,329	King	40	I	40	30	581,39	2° — 45
33,59	EH	1				580,17	$z\,^5J_5$ — 87°
40,18	EH	1				544,87	19 — 77°
41,07	EH	1	II	8	10	540,75	$a\,^3H^0_5$ — 47
50,514	King	15	I	15	15	497,00	3° — 46
52,330	B	2				488,61	$z\,^5J_4$ — 86°
62,025	B	1				443,92	$a\,^3H^0_6$ — 53
65,29	EH	1				428,91	$a\,^3H^0_5$ — 46
67,840	B	1				417,21	30 — 91°
71,72	EH	1				399,42	$z\,^5J_5$ — 86°
76,235	B	2				378,76	$a\,^3H^0_6$ — 51
81,02	EH	2				356,91	$z\,^5J_4$ — 84°
95,16	EH	1				292,59	2° — 43
97,80	EH	1				280,62	33 — 92°
4700,62	EH	1	II *A*	2	10	267,86	$z\,^5J_5$ — 84°
03,77	King	4	II *A*	4	8	253,62	$a\,^3F^0_3$ — 50
04,02	EH	2				252,49	$z\,^5J_6$ — 89°
10,03	EH	1				225,37	$a\,^3H^0_4$ — 42
13,13	EH	1				211,41	5° — 47
17,85	EH	2				190,19	9° — 52
21,03	EH	1				175,91	47 — 99°
21,85	EH	1				172,23	11° — 53
24,30	EH	2	I	8	12	161,25	9° — 50
26,84	EH	1				149,88	$a\,^3H^0_4$ — 41
39,12	EH	1				095,08	10° — 50
42,22	EH	1				081,29	$z\,^5J_4$ — 82°
47,07	King	?	I	?	20	059,66	$a\,^3H^0_5$ — 44
48,22	EH	1				054,65	$a\,^3F^0_3$ — 49
50,23	EH	1	I	5	8	045,75	$z\,^5J_5$ — 83°

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
4750,595	B	1				21044,13	$z\,^5J_4$ — 87⁰
50,790	B	2				043,27	$a\,^3F^0_3$ — 48
50,85	EH	1	I	10	10	042,99	12⁰ — 52
51,54	EH	1				039,94	35 — 92⁰
53,64	EH	1				030,65	12⁰ — 51
56,12	EH	1				019,68	28 — 88⁰
56,548	B	1				017,79	48 — 99⁰
57,412	B	2				013,97	12⁰ — 50
59,128	B	1				006,45	49 — 99⁰
62,00	EH	1				20993,73	$a\,^3H^0_6$ — 47
62,36	EH	1				992,14	$z\,^5J_5$ — 82⁰
67,55	EH	1				969,29	28 — 87⁰
69,233	B	2				961,89	9⁰ — 49
69,32	EH	1				961,51	$a\,^3H^0_5$ — 42
74,77	EH	1				937,58	30 — 89⁰
75,43	EH	1				934,69	46 — 97⁰
76,84	EH	1				928,51	49 — 98⁰
80,238	B	3				913,63	31 — 89⁰
82,78	EH	1				902,51	$z\,^3G_5$ — 89⁰
83,96	EH	2				897,36	43 — 96⁰
86,53	EH	2	I	20	20	886,14	$a\,^3H^0_5$ — 41, 13⁰ — 53
91,66	EH	1				863,78	$z\,^5J_6$ — 86⁰
4800,92	EH	2				823,54	36 — 93⁰
02,5	EH	1 *br*				816,69	37 — 93⁰
04,65	EH	1				807,37	50 — 99⁰
05,57	EH	1	II	3	5	803,39	12⁰ — 48
05,93	EH	2	I	30	25	801,83	$a\,^3F^0_2$ — 45
08,50	King	5	II	5	5	790,71	51 — 99⁰
09,054	B	1				788,32	$z\,^5J_4$ — 78⁰
12,49	EH	1				773,48	$a\,^3F^0_3$ — 46
14,32	EH	1				765,58	33 — 90⁰
22,11	EH	1				732,03	$z\,^5J_6$ — 84⁰
22,53	EH	3	I	50	40	730,23	5⁰ — 44
25,75	EH	1				716,40	3⁰ — 40
29,82	EH	1	I	4	6	698,94	$z\,^5J_5$ — 78⁰
33,089	B	1				684,94	$z\,^3G_3$ — 80⁰
34,02	EH	2	I	10	10	680,96	9⁰ — 46
35,42	King	3	II *A*	3	6	674,97	28 — 85⁰
36,66	EH	2	I	40	25	669,67	3⁰ — 39
39,61	EH	1				657,07	28 — 84⁰
40,8	EH	1 *br*				651,99	$z\,^5J_7$ — 89⁰
41,69	EH	1				648,19	$a\,^3H^0_5$ — 40
42,28	EH	1	II	4	5	645,68	12⁰ — 47
45,47	EH	3	I	50	40	632,08	5⁰ — 42
49,51	King	5	II	5	5	614,90	10⁰ — 46

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
4852,66	EH	2	I	8	6	20601,52	14^0 — 53
52,70	King	6	I	6	6	601,35	$a\ ^3H^0_5$ — 39
63,20	EH	2				556,87	$z\ ^3G_4$ — 81^0
63,24	King	20	I	20	12	556,70	5^0 — 41
68,62	EH	1				533,98	12^0 — 46
70,17	King	2	II *A*	2	4	527,45	10^0 — 45
70,853	B	1				524,57	31 — 86^0
71,855	B	1				520,35	$z\ ^3G_3$ — 79^0
71,94	King	2	II	2	3	519,99	14^0 — 50
73,92	King	?	II	?	6	511,65	$a\ ^3F^0_2$ — 43
74,35	EH	1	I *A*	5	10	509,85	$z\ ^5J_6$ — 83^0
87,1	EH	1 *br*				456,34	$z\ ^5J_6$ — 82^0
91,83	EH	1				436,56	13^0 — 47
93,25	King	2	II *A*	2	6	430,63	$z\ ^5J_5$ — 77^0
97,08	King	2	II	8	6	414,65	$a\ ^3H^0_6$ — 42
4901,376	B	2				396,75	$a\ ^3F^0_3$ — 43
04,85	EH	1	I	8	10	382,31	$z\ ^3G_5$ — 84^0
14,09	King	2	I *A*	2	4	343,99	$z\ ^3G_4$ — 79^0
15,30	EH	2	I	20	15	338,98	$a\ ^3H^0_6$ — 41
19,637	B	1				321,05	14^0 — 49
24,819	B	1				299,66	$z\ ^3G_4$ — 78^0
39,13	EH	2	I	20	12	240,85	11^0 — 44
55,96	King	4	II	4	6	172,11	19 — 75^0
56,252	B	1				170,92	31 — 83^0
70,64	EH	1	I	6	8	112,54	3^0 — 38
72,20	EH	1	II	5	3	106,23	$z\ ^3G_5$ — 82^0
85,91	EH	1				050,94	35 — 86^0
87,52	King	5	II	5	5	044,47	$a\ ^3H^0_5$ — 38
88,68	EH	1	I	5	6	039,81	14^0 — 46
92,39	EH	1	II	6	6	024,92	$z\ ^3G_5$ — 80^0
5021,42	EH	2	I	12	10	19909,15	$z\ ^5J_7$ — 83^0
31,72	EH	1	II	6	5	868,39	36 — 89^0
33,80	EH	1	II	4	4	860,19	$z\ ^3G_5$ — 79^0
36,65	King	6	I	6	8	848,95	33 — 81^0
53,52	EH	1	II	5	5	782,69	11^0 — 39
71,73	King	20	II	20	6	711,66	36 — 88^0
76,45	EH	2				693,33	42 — 95^0
80,48	EH	1	II	4	5	677,71	42 — 94^0
84,81	King	1	II *A*	1	6	660,95	36 — 87^0
5115,03	EH	1	II	4	4	544,80	$z\ ^3G_5$ — 77^0
15,23	EH	2	II	15	6	544,03	13^0 — 40
63,29	EH	1				362,11	19 — 68^0
80,88	EH	1	I	8	10	296,38	9^0 — 38
98,68	King	2	II	2	3	230,31	10^0 — 38
5211,92	EH	2 *d*	II	25	12	181,46	$a\ ^3F^0_4$ — 45

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
5245,89	EH	2	II	20	10	19057,26	$z\,^5J_5$ — 75°
64,18	King	6	I	6	6	18991,04	36 — 80°
78,4	EH	1 *br*				939,88	13° — 38
81,35	King	3	II *A*	3	7	929,30	49 — 94°
92,47	EH	1				889,53.	$z\,^5J_4$ — 74°
96,58	EH	2	II	15	10	874,87	$z\,^5J_6$ — 76°
5314,38	EH	1	II	4	4	811,65	20 — 65°
17,58	EH	1	II *A*	1	4	800,33	$z\,^5J_5$ — 74°
52,32	EH	1				678,31	38 — 87°
57,21	EH	1	I *A*	4	10	661,26	54 — 96°
79,96	EH	1	II	4	6	582,34	$z\,^5J_5$ — 73°
86,35	EH	2	I	15	15	560,30	30 — 76°
86,80	EH	2				558,75	3° — 35
97,65	EH	2	I	30	25	521,45	$a\,^3H^0_6$ — 37
99,04	EH	1	II	3	3	516,68	17° — 50
99,16	EH	1	II	4	5	514,72	$a\,^3H^0_6$ — 36
5406,64	EH	1				490,65	$a\,^3H^0_5$ — 35
22,27	EH	1				437,35	$z\,^5J_5$ — $b\,^3H^0_6$
27,58	EH	1				419,31	$z\,^5J_4$ — 71°
31,42	EH	1				406,29	$a\,^3F^0_3$ — 36
38,26	EH	1				383,14	38 — 85°
41,75	EH	1				371,35	$z\,^5J_4$ — $b\,^3H^0_5$
46,20	EH	1	II	4	5	356,34	$z\,^5J_4$ — 69°, $z\,^3G_3$ — 73°
53,99	EH	1	II	3	4	330,12	$z\,^5J_5$ — 71°
57,90	EH	1				316,99	3° — 33?
58,86	EH	1	I *A*	3	10	313,76	9° — 36
65,35	EH	2 *d*	I	20	20	292,02	$a\,^3H^0_4$ — $z\,^3G_3$
68,36	EH	1	III	15	5	281,95	$z\,^5J_5$ — $b\,^3H^0_5$
70,47	EH	1				274,94	$z\,^5J_7$ — 76°
72,85	EH	1				266,95	$z\,^5J_5$ — 69°
73,53	EH	1 *d*	I	10	12	264,68	$z\,^5J_6$ — 74°
78,61	EH	1	I	8	10	247,75	10° — 36
86,05	EH	1 *br*				223,00	$z\,^5J_4$ — $b\,^3H^0_4$
90,40	EH	1				208,56	18° — 48
98,19	EH	2	II	20	10	182,77	$z\,^3G_4$ — 73°, 31 — 75°
5500,91	Ki	1				173,78	12° — 37
01,43	Ki	1				172,06	39 — 88°
01,79	Ki	1				170,87	$z\,^3G_5$ — 75°
08,95	EH	1				147,25	17° — 47
13,14	Ki	2				133,46	$z\,^5J_5$ — $b\,^3H^0_4$
23,01	Ki	1	III *A*	2	4	101,05	46 — 92°
24,73	Ki	1				095,42	3° — $z\,^3G_5$
27,93	Ki	1	II *A*	2	6	084,94	3° — 31
31,18	Ki	1				074,32	40 — 87°
35,25	Ki	3	II	15	20	061,03	3° — 30

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
5537,52	Ki	3	II	8	8	18053,62	38 — 81°
38,51	Ki	1				050,40	18° — 47
42,77	Ki	2				036,52	17° — 46
44,65	Ki	2	III	3	4	030,41	19 — 60°, $z\,^5J_4$ — 65°
45,50	Ki	1				027,65	$a\,^3H^0_6$ — $z\,^3G_5$
48,81	Ki	4	I	40	30	016,89	$a\,^3H^0_5$ — 31, $a\,^3H^0_4$ — 28
51,40	Ki	1	II *A*	3	12	008,49	38 — 80°
56,26	Ki	5 *d*	II	60	10,5	17992,74	$a\,^3H^0_5$ — 30
63,74	Ki	<1				968,55	42 — 89°
64,99	Ki	5	I	80	15	964,51	13° — 37
66,49	Ki	2				959,67	$z\,^5J_5$ — 66°
67,06	Ki	<1				957,83	13° — 36
71,61	Ki	1				943,16	$a\,^3H^0_6$ — 35
72,23	Ki	3	II *A*	3	10	941,17	$z\,^5J_5$ — 65°
73,12	Ki	1				938,30	18° — 46
77,05	Ki	1				925,66	31 — 74°
80,60	Ki	<1				914,26	$z\,^3G_5$ — 74°
82,73	King	20	I	20	30	907,42	$z\,^3G_3$ — $b\,^3H^0_4$
84,72	Ki	3 *d*	III	4	6	901,40	$z\,^5J_6$ — $b\,^3H^0_6$
90,52	Ki	2	III *A*	2	4	882,47	$z\,^3G_4$ — $b\,^3H^0_5$
92,58	Ki	<1				875,98	26 — $b\,^3H^0_5$
94,17	Ki	1				870,80	44 — 89°
94,74	Ki	2	II	15	6	868,98	47 — 91°
97,13	Ki	1				861,35	26 — 69°
5600,18	Ki	1				851,62	18° — 45
01,29	Ki	5	II	100	25	848,09	$z\,^3G_4$ — 68°
05,03	Ki	1				836,18	41 — 87°
06,47	Ki	2 *d*	II	8	12	831,60	48 — 92°
12,65	Ki	1				811,96	$a\,^3H^0_4$ — 26
13,71	Ki	3				808,60	39 — 84°
14,75	Ki	4	I	20	12	805,30	$a\,^3H^0_4$ — $z\,^3G_4$
17,46	Ki	1				796,71	38 — 78°
18,18	Ki	1				794,43	$z\,^5J_6$ — 71°
20,77	Ki	<1				786,23	20 — 60°
31,31	Ki	1				752,94	$a\,^3H^0_5$ — 28
33,48	Ki	1				746,10	$z\,^5J_6$ — $b\,^3H^0_5$
34,48	Ki	2	II *A*	2	6	742,95	9° — 35
37,37	Ki	3				733,85	$z\,^3G_4$ — $b\,^3H^0_4$
38,18	Ki	4	I	8	12	731,31	$a\,^3H^0_6$ — $z\,^5J_7$
43,88	Ki	1				713,41	44 — 88°
49,29	Ki	1				696,44	$z\,^3G_5$ — 73°
52,20	Ki	1				687,33	5° — 31
55,17	Ki	6	I	80	50	678,04	$a\,^3H^0_5$ — $z\,^5J_6$
56,89	Ki	1				672,67	14° — 36
59,81	Ki	2	II *A*	2	5	663,55	5° — 30

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
5662,11	Ki	<1				17656,37	28 —69°
69,97	Ki	6	I	125	15	631,90	$a\,^3H^0_4 - z\,^3G_3$ { Stark bei tief. Temp.
75,10	Ki	2	I *A*	4	10	615,96	3° — 26
77,24	Ki	1				609,32	3° — $z\,^3G_4$
77,76	Ki	5	I	50	12	607,71	2° — $z\,^3G_3$
81,77	Ki	1				595,28	12° — 35?
82,22	Ki	1				593,89	$a\,^3F^0_3$ — 33
87,82	Ki	1				576,56	21 — 63°
89,90	Ki	2				570,14	42 — 86°
90,35	Ki	1 *b, d*?				568,75	17° — 42
92,98	Ki	5	I	60	12	560,65	$z\,^3G_4$ — 66°
95,88	Ki	4	III	15	20	551,49	$z\,^3G_5$ — $b\,^3H^0_6$
97,02	Ki	5	I	100	15	548,18	$a\,^3H^0_5$ — 26
99,24	Ki	5	I	100	25	541,34	$a\,^3H^0_5$ — $z\,^3G_4$
99,92	Ki	<1				539,25	53 — 92°
5712,29	Ki	2	III	4	6	501,27	9° — 33
19,09	Ki	5	I	100	20	480,46	$a\,^3H^0_6$ — $z\,^3G_5$
19,55	Ki	2	III *A*	3	8	479,05	$z\,^5J_4$ — 62°
20,78	Ki	1 *b, d*?				475,29	33 — 73°
21,97	Ki	3	II *A*	8	15	471,66	$z\,^5J_5$ — 63°
22,62	Ki	1				469,68	$a\,^3H^0_6$ — 31
25,85	Ki	4	I	20	10	459,83	11° — $z\,^5J_7$
27,27	Ki	2				455,50	31 — 71°
30,46	Ki	1				445,78	$a\,^3H^0_6$ — 30
30,81	Ki	1				444,71	$z\,^3G_5$ — 71°
33,85	Ki	2 *b, d*	II *A*	3	8	435,47	10° — 33
37,75	Ki	1				423,62	5° — 28
43,52	Ki	5	I	60	15	406,11	$a\,^3H^0_4$ — $z\,^5J_5$
46,92	Ki	1				395,81	18° — 41
48,94	Ki	2	III *A*	2	5	389,70	$z\,^5J_5$ — 62°, 47 — 89°
54,71	Ki	1				372,26	31 — 68°
57,48	Ki	1				363,91	$z\,^5J_4$ — 61°
58,24	Ki	3	III	10	10	361,61	$z\,^3G_5$ — 68° { 3 Linien fallen zusammen
60,59	Ki	2				354,53	12° — 33
62,57	Ki	1				348,57	5° — $z\,^5J_6$
73,12	King	50	I	50	12	316,87	$a\,^3H^0_4$ — $z\,^5J_4$
78,45	EH	1				300,89	$z\,^5J_7$ — $b\,^3H^0_6$
87,21	Ki	2				274,70	$z\,^5J_5$ — 61°
94,79	Ki	2	III *A*	1	4	252,11	$z\,^3G_3$ — 64°
96,05	Ki	3 *d*				248,36	41 — 82°
96,45	Ki	1				247,17	$z\,^3G_5$ — $b\,^3H^0_4$
98,09	Ki	2	III *A*	1	4	242,29	9° — 29
5808,43	Ki	<1				211,59	46 — 86°
09,35	Ki	1				208,87	17° — 39
12,93	Ki	6	I	80	15	198,27	11° — 31 { Stark bei tief. Temp.

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
5820,38	Ki	3 *b*, *d*	III	5	7	17176,25	10^0 — 29
20,80	Ki	1	III *A*	1	4	175,02	33^1 — $b\,^3H^0_5$
26,56	Ki	1				158,04	18^0 — 40
31,92	Ki	5	I	50	20	142,27	$a\,^3H^0_5$ — $z\,^5J_5$
35,84	Ki	5	II	50	10	130,76	$a\,^3H^0_6$ — $z\,^5J_6$
38,88	Ki	1				121,84	12^0 — 31
43,10	Ki	2	III *A*	2	4	109,47	30 — 66^0
44,36	Ki	2 *b*				105,78	3^0 — 21, 50 — 90^0
51,08	Ki	3	II	8	10	086,14	45 — 85^0
53,68	Ki	3	III	6	8	078,55	$z\,^3G_4$ — 64^0
55,19	Ki	1	II *A*	2	6	074,15	$z\,^3G_5$ — 66^0
58,19	Ki	2	III	4	5	065,40	26 — 63^0
62,50	Ki	5	I	60	12	052,85	$a\,^3H^0_5$ — $z\,^5J_4$
63,86	Ki	1				048,90	$z\,^3G_3$ — 61^0
71,61	Ki	4	I	20	15	026,40	33 — $b\,^3H^0_5$
76,44	Ki	1				012,40	49 — 87^0
78,94	Ki	3	III	3	3	005,17	$z\,^5J_4$ — 60^0
79,92	Ki	1				002,33	41 — 79^0
80,43	Ki	1				000,86	47 — 86^0
82,69	Ki	2				16994,33	19 — 57^0
86,26	Ki	1				984,02	26 — 62^0
96,34	Ki	3 *b*				954,99	41 — 78^0
5903,03	Ki	1				935,77	$z\,^5J_6$ — 63^0
06,85	Ki	1 *b*, *d*				924,82	40 — 77^0
09,88	King	30	II	30	12	916,14	$z\,^5J_5$ — 60^0
11,28	Ki	<1				912,13	13^0 — 31
14,84	Ki	3	II	8	7	901,95	$a\,^3F^0_4$ — 36
19,43	Ki	1	III *A*	1	5	888,85	13^0 — 30
20,40	Ki	3	II	20	8	886,08	$a\,^3F^0_3$ — $z\,^3G_4$
24,05	Ki	3	II	4	6	875,68	$z\,^3G_4$ — 61^0
26,28	Ki	4	I	40	30	869,33	47 — 84^0
29,46	Ki	3				860,28	14^0 — 33
29,84	Ki	3	III	6	6	859,20	11^0 — $z\,^5J_6$
31,71	Ki	1	III *A*	2	5	853,89	$z\,^5J_6$ — 62^0
32,17	Ki	2	III	4	6	852,58	33 — 66^0
40,84	Ki	5	I	125	25	827,99	$a\,^3F^0_2$ — $z\,^3G_3$ { stark bei tief. Temp.
46,23	Ki	1				812,73	5^0 — $z\,^5J_5$
50,60	Ki	3	II	6	6	800,38	9^0 — 26
56,04	Ki	1				785,04	35 — $b\,^3H^0_4$
56,77	Ki	2				782,98	12^0 — $z\,^5J_6$
66,26	Ki	4 *d*	III	8	6	756,29	45 — 81^0
73,90	EH	1				734,86	21 — 59^0
75,25	Ki	2				731,08	53 — 87^0
75,97	King	15	I	15	20	729,06	48 — 85^0
79,39	Ki	2	II *A*	4	10	719,49	$z\,^5J_4$ — 59^0

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
5981,83	Ki	2				16712,67	$a\,^3F_3^0 - z\,^3G_3$
82,35	Ki	<1				711,22	45 — 80°, 48 — 84°
84,25	Ki	1				705,91	46 — 82°
86,24	Ki	2				700,36	49 — 84°?
89,37	Ki	3	II	10	15	691,63	16° — 36
97,38	Ki	1				669,34	46 — 81°
99,31	Ki	1				663,98	28 — 61°
6002,27	Ki	1				655,76	37 — 73°
03,09	Ki	1				653,48	12° — 26
03,66	Ki	2				651,90	17° — 38
05,33	Ki	1				647,27	47 — 83°
08,47	Ki	1				638,57	14° — $z\,^3G_5$
11,55	Ki	1	III	2	3	630,05	$z\,^5J_5$ — 59°
11,64	EH	1				629,80	29 — 64°
12,31	Ki	1				627,95	14° — 31
14,65	Ki	1				621,48	30 — 63°
16,56	Ki	2	II *A*	6	15	616,20	51 — 86°
18,41	Ki	2	III *A*	2	5	611,09	35 — 66°
21,24	Ki	1				603,29	14° — 30
24,19	Ki	5	I	100	40	595,15	$a\,^3H_6^0 - z\,^5J_5$
25,28	Ki	2 *d*				592,15	$z\,^3G_5$ — 64°
32,10	Ki	1				573,40	13° — $z\,^5J_6$
41,92	Ki	1				546,46	45 — 79°
45,88	Ki	2				535,62	$a\,^3H_4^0$ — 20
52,60	Ki	2				517,26	$z\,^3G_4$ — 60°
54,63	Ki	1				511,73	2° — 20
55,30	Ki	1				509,90	26 — 60°
57,42	Ki	4 *d*	II	6	8	504,12	$z\,^3G_5$ — 62°
58,60	Ki	1				500,90	50 — 84°
73,90	Ki	1 *b*				459,34	46 — 79°
82,08	Ki	2				437,20	13° — $z\,^3G_4$
88,88	Ki	3				418,85	53 — 84°
96,96	Ki	1				397,09	$a\,^3F_3^0$ — $z\,^5J_4$
99,86	EH	1				389,29	$z\,^3G_5$ — 61°?
6100,11	Ki	2				388,62	49 — 81°
12,90	Ki	1				354,33	48 — 80°
15,44	Ki	1	III *A*	2	5	347,54	36 — 69°
25,43	Ki	1				320,88	37 — 68°
31,13	Ki	1	II	1	4	305,70	28 — 60°
36,59	Ki	1				291,19	$a\,^3H_4^0$ — 19
37,23	Ki	2				289,50	9° — 21
39,82	Ki	1				282,63	33 — 62°
58,24	Ki	1				247,12	12° — $z\,^5J_5$
55,49	Ki	2				241,18	54 — 92°
61,36	Ki	1				225,70	50 — 82°

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
6162,14	Ki	2	I *A*	7	25	16223,65	10^0 — 21
67,88	Ki	2				208,55	51 — 82^0
75,28	Ki	2				189,13	50 — 81^0
77,96	Ki	2	II *A*	4	7	182,11	$z\,^3G_3$ — 58^0
86,91	Ki	2				158,70	14^0 — 26
92,92	Ki	<1				143,02	48 — 78^0
98,04	Ki	2				129,68	35 — 64^0
6200,65	Ki	1				122,89	35 — 63^0
06,74	Ki	1	III *A*	2	4	107,07	53 — 81^0
11,05	Ki	2	III	7	5	095,89	3^0 — 19
11,67	Ki	<1				094,29	$z\,^5J_6$ — 59^0
13,50	EH	1				089,55	$a\,^3F_4^0$ — 33
37,45	Ki	3	II	7	10	027,77	$a\,^3H_5^0$ — 19
44,87	Ki	1 *b*	II *A*	1	10	008,72	$z\,^3G_4$ — 58^0
56,36	Ki	2				15979,32	50 — 79^0
60,36	Ki	1 *d*				969,11	$z\,^5J_4$ — 57^0
74,35	Ki	1				933,51	13^0 — 21
77,10	Ki	1	II *A*	3	10	926,53	35 — 61^0
86,34	Ki	2				903,12	52 — 78^0
95,58	Ki	3	I	30	50	879,78	$z\,^5J_5$ — 57^0
6300,23	Ki	3	I	25	30	868,06	$a\,^3F_4^0$ — $z\,^3G_5$
02,15	Ki	1				863,22	49 — 77^0
23,87	Ki	1				808,74	33 — 60^0
35,39	Ki	3	II	15	20	779,99	30 — 59^0
45,35	EH	1				755,22	31 — 59^0
80,11	Ki	1				669,39	17^0 — 36
94,09	Ki	<1	III *A*	1	4	635,13	52 — 77^0
6439,95	Ki	1	II *A*	5	15	523,79	9^0 — 20
40,45	Ki	1				522,58	33 — 59^0
40,67	EH	1				522,05	$z\,^3G_5$ — 58^0
58,06	Ki	3	I	50	60	480,26	$a\,^3H_6^0$ — 19
60,59	Ki	<1				474,19	26 — 57^0
67,40	Ki	3	I *A*	20	40	457,90	10^0 — 20
99,56	Ki	1				381,41	$a\,^3F_4^0$ — $z\,^3G_4$
6503,35	EH	2				372,45	$a\,^3F_3^0$ — 19
19,12	Ki	1				335,26	19 — 55^0
30,70	Ki	1	II	4	6	308,07	16^0 — $z\,^5J_6$
30,98	Ki	<1				307,41	$z\,^5J_5$ — 56^0
42,06	Ki	<1				281,49	35 — 59^0
60,75	Ki	1				237,96	42 — 75^0
73,65	Ki	1	III	5	5	208,06	$a\,^3F_4^0$ — $z\,^3G_3$, 16^0 — $z\,^3G_5$
91,19	Ki	1				167,59	13^0 — 20
6603,32	Ki	1 *b*				139,72	44 — 75^0
06,33	Ki	2	I *A*	10	20	132,83	12^0 — 19
24,39	Ki	1				091,57	20 — 55^0

λ_{Luft}	Autor	Intensität	Temperaturklasse	Intensität nach King		ν_{vac}	Ursprung
				Bogen	Ofen		
6628,88	Ki	3	II	15	8	15081,35	$z\,^3G_3$ — 56°
47,38	Ki	2				039,37	38 — 65°
6705,92	King	3	III	3	5	14908,09	$z\,^3G_4$ — 56°
28,69	Ki	2	II	8	8	857,64	17° — 33
67,65	Ki	1	II *A*	5	10	772,11	16° — $z\,^5J_5$
71,12	Ki	<1				764,54	54 — 80°
6808,89	Ki	1	II	8	10	682,63	16° — $z\,^5J_4$
29,37	Ki	1				638,60	14° — 19
47,27	Ki	2	II *A*	8	15	600,34	17° — 30
76,97	Ki	1				537,29	18° — $z\,^3G_5$
85,56	Ki	1 *b*				519,15	44 — $b\,^3H_6^0$
94,55	Ki	2	II	6	6	500,22	39 — 66°
6903,51	Ki	1				481,40	37 — 58°
14,18	Ki	<1				459,05	29 — 56°
32,12	Ki	1	II	4	3	421,63	$z\,^3G_5$ — 56°
59,68	Ki	1				364,52	44 — $b\,^3H_5^0$
85,98	Ki	2	I	15	15	310,44	$z\,^5J_4$ — 55°
93,10	Ki	<1				295,87	46 — 73°
7009,86	Ki	<1				264,70	52 — 75°
18,73	Ki	1	II	4	3	243,67	48 — 74°
29,90	Ki	1				221,04	$z\,^5J_5$ — 55°
65,68	Ki	1				149,03	17° — $z\,^3G_4$
7115,07	Ki	1				050,81	18° — $z\,^3G_4$
18,72	Ki	<1				043,61	46 — 71°
20,82	Ki	<1				039,46	47 — $b\,^3H_6^0$
23,45	Ki	<1				034,28	50 — 74°
55,20	Ki	1				13972,01	40 — 64°
74,95	Ki	1				933,55	45 — $b\,^3H_4^0$
7203,58	Ki	1				877,64	18° — $z\,^3G_3$
32,95	Ki	1				821,82	$z\,^3G_4$ — 55°
7311,75	Ki	<1				672,85	46 — 66°
79,64	Ki	<1				547,07	18° — 21
7528,85	Ki	<1				278,59	45 — 64°
7646,07	Ki	1				075,02	45 — 61°
7860,54	Ki	2				12718,28	48 — 61°
8237,73	Ki	1				135,94	41 — 57°
8427,24	Ki	1				11863,03	50 — 59°
75,78	Ki	1				795,09	54 — 65°
8702,32	Ki	1				488,04	42 — 56°
72,08	Ki	3				396,68	43 — 56°

Die abgekürzten Namensbezeichnungen bedeuten:

K = Klein, B = Bakowski,
EH = Exner-Haschek, Ki = Kiess.

Tabelle 5.

	$a\,^3H_4^0$			$a\,^3H_5^0$			$a\,^3H_6^0$	
	5 773,12	(5)	264,02	5 862,50	(5)			
$z\,^5J_4$	17 316,87			17 052,85				
	89,24			89,42				
	5 743,52	(5)		5 831,92	(5)		6 024,19	(5)
$z\,^5J_5$	17 406,11		263,84	17 142,27		547,12	16 595,15	
				535,77			535,61	
				5 655,17	(6)		5 835,84	(5)
$z\,^5J_6$				17 678,04		547,28	17 130,76	
							600,55	
							5 638,18	(4)
$z\,^5J_7$							17 731,31	

Aus den gefundenen Niveaus ergibt sich eine Reihe geschlossener Kombinationszüge, von denen einige in Tabelle 6 angeführt seien. Die angestrebte Genauigkeit in den Wellenzahldifferenzen ist durchweg gut erfüllt, vor allem wenn man bedenkt, daß die Messungen mehrerer Autoren verwendet werden mußten.

Tabelle 6.

ν_{vac}	Ursprung	ν_{vac}	Ursprung
17 406,11	$a\,^3H_4^0 - z\,^5J_5$	21 581,39	$2^0 - 45$
+ 18 133,46	$z\,^5J_5 - b\,^3H_4^0$	+ 17 086,14	$45 - 85^0$
− 17 907,42	$b\,^3H_4^0 - z\,^3G_3$	− 21 059,66	$85^0 - 24$
− 17 631,90	$z\,^3G_3 - a\,^3H_4^0$	− 17 607,71	$24 - 2^0$
0,25		0,16	

Von einem Element mit hohem Atomgewicht, wie es das Cer darstellt, kann eine exakte Befolgung der Intervallregel nicht mehr erwartet werden, weil sicher nicht mehr die reine Russell-Saunders-Kopplung vorliegt. Sie gilt nurmehr qualitativ. Die Intensitätsregel hingegen bleibt, wie die angeführten Beispiele zeigen, im großen und ganzen erhalten. Die bisher bemerkten Terme liegen durchweg regelrecht. Nach den geltenden Anschauungen über die Zusammensetzung von Drehvektoren im Atom ist das zu erwarten, weil mit dem Cer der Ausbau einer neuen Schale begonnen wird. Hingegen tritt ein anderer störender Umstand auf: die Terme liegen häufig ineinander geschachtelt. Diese Erscheinung ist zuerst von Bechert und Sommer bei der Analyse des Nickelspektrums beobachtet worden. Sie

wurde seither bei der Untersuchung der meisten schwereren Elemente festgestellt, bei denen die Multiplettaufspaltungen ja in die Größenordnung der Termabstände fallen.

Die Frage, welcher Elektronenkonfiguration der hochgelegene $b\,^3H^0$-Term entspringt, läßt sich natürlich nach den bisherigen Ergebnissen nicht eindeutig beantworten. Die Tatsache, daß er zu den niedrigsten Termen der hohen Gruppe gehört, und daß ferner seine Kombinationen mit $z\,^3G$ relativ stark ausfallen, legte die Möglichkeit nahe, die Konfiguration $4f\,5d\,6s\,7s$, die aus der Grundkonfiguration durch Anregung des einen s-Elektrons entsteht, ins Auge zu fassen. Dann würden der Grundterm $a\,^3H^0$ und dieser hohe Term $b\,^3H^0$ die beiden ersten Glieder einer Serie mit laufendem s-Elektron darstellen. Obwohl, wie gesagt, ein schlüssiger Beweis noch nicht erbracht werden konnte, habe ich versuchsweise eine Rydbergformel für diese Termfolge angesetzt und dabei eine Änderung der effektiven Quantenzahl $\Delta n^* = 1{,}05$ zugrunde gelegt, wie sie im Mittel in den empirisch bekannten Serien zwischen den ersten beiden Gliedern auftritt. Ein einfaches graphisches Verfahren ergibt dann die absoluten Termwerte

$$-53000\text{ cm für } a\,^3H^0,$$
$$-18000\text{ cm für } b\,^3H^0.$$

Das entspricht einem Ionisationspotential von 6,54 Volt; Rotta und Piccardi[1]) messen 6,91 Volt.

Abschließend möchte ich Herrn Dr. Sommer, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und es während der langwierigen Untersuchungen niemals an Rat und Aufmunterung hat fehlen lassen, meinen besten Dank aussprechen.

[1]) L. Rotta u. G. Piccardi, Phil. Mag. **7**, 286, 1929.

Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden.

Von **Heinz Nitka** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. August 1933.)

Es wird der Kapazitätswert eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden angegeben. Ein Vergleich der abgeleiteten Beziehung mit den nach einer Trapez- oder logarithmischen Formel berechneten Werten zeigt schon bei geringer Elektrodenneigung große Unterschiede. Die Rechnung wird durch einige Versuche bestätigt gefunden.

Bei einer genauen Dielektrizitätskonstantenmessung ist es erforderlich, einen Kondensator zu verwenden, dessen Elektroden streng parallel zueinander verlaufen. Schon geringe Neigungen der Kondensatorplatten gegeneinander oder Unebenheiten verfälschen die Meßergebnisse stark. Soll z. B. die Dielektrizitätskonstante (DK.) an einer Isolierstoffplatte gemessen werden, deren Flächen nicht parallel, sondern keilförmig zueinander stehen, so wird der Kapazitätswert des Kondensators, dessen Elektroden auf einer solchen Platte aufliegen, geändert und damit auch die Größe der hieraus errechneten DK.

Am genauesten und bequemsten werden DK.-Messungen von festen Isolierstoffen mit einem kreisförmigen Schutzringkondensator[1]) durchgeführt: Auf eine Platte des zu untersuchenden Materials werden kreisförmige Metallelektroden beiderseits aufgelegt, wobei auf der einen Seite ein schmaler, kreisringförmiger Schutzspalt frei bleibt, der den geerdeten äußeren Schutzring von der eigentlichen Meßelektrode trennt. Speziell für einen derartigen Kondensator sind die folgenden Überlegungen bestimmt, die die Größe des Einflusses einer keilförmigen Stellung der Elektroden gegeneinander auf den Kapazitätswert erkennen lassen.

In einer Arbeit von Rosa und Dorsey[2]) wurden bereits derartige Kondensatorfehler und ihre Einflüsse auf die Kapazitätsmessung erwähnt, insbesondere bei Kugel- und Zylinderkondensatoren. Auch die keilförmige Lage von Kondensatorelektroden gegeneinander wurde dort schon besprochen, aber nur gültig für ebene, rechteckige Kondensatorplatten. Hier soll dieses Problem bei Kreisplatten behandelt werden.

---

[1]) Handb. d. Physik XVI, 543, 1928. Artikel: A. Güntherschulze.
[2]) E. B. Rosa u. N. E. Dorsey, Bull. Bur. of Stand. **3**, 433, 1907.

Bei einer keilförmigen Stellung der Platten gegeneinander kann sich die Verschiedenheit des maximalen und des minimalen Abstandswertes der Elektroden voneinander — denn dieser geht ja in die DK.- oder Kapazitätsmessung ein — durch Wahl eines mittleren Abstandes ausgleichen lassen. Bezeichnet a_m diesen mittleren Abstand, so ist zu setzen:

$$a_m = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad \text{(Trapezformel)},$$

wobei a_1 den kleinsten, a_2 den größten Abstand kennzeichnet. Die Beziehungen gehen aus Fig. 1 hervor. Die Abstände a_1 und a_2 sind in der Mitte des Schutzspaltes Δ_r zu messen. Der mittlere, angenommene Abstand a_m würde dann einem gedachten, planparallelen Kondensator von

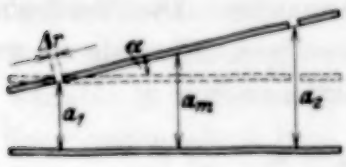


Fig. 1.
Schrägstellung der Kondensatorplatten mit Schutzring.

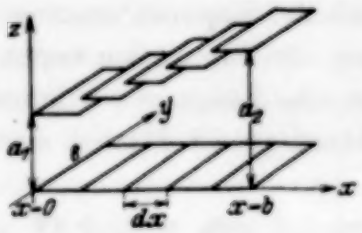


Fig. 2.
Aufteilung der Kondensatorplatten (rechteckige Elektroden) in einzelne Streifen.

gleicher Kapazität wie der vorhandene mit keilförmig zueinander stehenden Platten zugehören. Allgemein gilt für die Kapazität C_0 des planparallelen Kondensators

$$C_0 = \frac{\varepsilon F}{4 \pi a}.$$

ε = DK., F = Fläche der Meßelektrode, a = Abstand der Elektroden. Mißt man nun den Kapazitätswert an einem planparallelen Kondensator mit dem (konstanten) Elektrodenabstand a_1 und entfernt darauf die Elektroden keilförmig voneinander bei konstantgehaltenem a_1 als kleinstem Abstandswert (s. Fig. 1), so würde sich der neue Kapazitätswert C zum Ausgangswert C_0 verhalten wie

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2 a_1}{a_1 + a_2} = \frac{a_1}{a_m}, \tag{1}$$

wenn die Voraussetzung erfüllt ist, d. h. also, wenn die Annahme eines mittleren Abstandes a_m gerechtfertigt ist. Daß diese Annahme tatsächlich nicht gerechtfertigt ist, wird sich aus der folgenden Ableitung ergeben.

Dabei ist leicht einzusehen, daß die Anwendung der Trapezformel beim keilförmigen Kondensator mit rechteckigen Elektroden eine geringere Abweichung vom wahren Werte ergeben muß wie beim Kreisplattenkondensator wegen der konstanten Plattenbreite, die bei dem Kondensator mit rechteckigen Elektroden vorhanden ist.

Es sei der Einfluß der keilförmigen Stellung der Kondensatorelektroden auf den Kapazitätswert zunächst beim rechteckigen Plattenkondensator kurz abgeleitet. Die eine Kondensatorplatte werde aus einzelnen, parallelen, gegeneinander stufenförmig verschobenen Streifen zusammengesetzt gedacht, wie es Fig. 2 zeigt.

Die andere Platte werde ebenfalls in Streifen zerteilt, die jeweils den Streifen der anderen Elektrode gegenüberliegen. Durch diese Zerlegung läßt sich der Kapazitätswert je zweier gegenüberliegender Streifen einzeln angeben, die Summation ergibt die Gesamtkapazität. Die Streifenbreite sei $\mathrm{d}x$, die Länge $y = l$ (konstant); die jeweiligen Abstände a_x zweier gegenüberliegender Streifen sind lineare Funktionen von x:

$$a_x = a_1 + s\,x \quad \text{mit} \quad s = \frac{a_2 - a_1}{b} = \operatorname{tg}\alpha.$$

a_1 = kleinster Abstand, a_2 = größter Abstand, $b = \Sigma\,\mathrm{d}x$; s wird ein Maß für die Neigung der Kondensatorplatten gegeneinander sein, bzw. ein Maß für die Stufenhöhe zwischen zwei aufeinanderfolgenden Streifen. Die Kapazität zweier Einzelstreifen an der Stelle x ergibt sich zu:

$$\mathrm{d}C = \frac{\varepsilon \cdot l \cdot \mathrm{d}x}{4\pi\,(a_1 + s\,x)} \quad (0 \leqq x \leqq b).$$

Die Gesamtkapazität C liefert das Integral

$$C = \sum \mathrm{d}C = \frac{\varepsilon\,l}{4\pi} \int_0^b \frac{\mathrm{d}x}{a_1 + s\,x} = \frac{\varepsilon\,l}{4\pi\,s}\,ln\,\frac{a_2}{a_1}. \tag{2}$$

(Für $a_2 = a_1$ wird dieser Ausdruck zunächst unbestimmt, erst Differentiation von Zähler und Nenner liefert den Ausgangswert.) Der gleiche Wert wurde von Rosa und Dorsey, allerdings auf anderem Wege, gefunden. Dort wird der Ausdruck — unter Voraussetzung kleiner Plattenneigung — noch in eine Reihe entwickelt und das Verhältnis des neuen zum Ausgangswert gebildet:

$$C = \frac{\varepsilon\,b\,l}{4\pi\,\delta}\left(\frac{\delta}{a_1} - \frac{\delta^2}{2\,a_1^2} \pm \ldots,\right),$$

unter Benutzung von

$$\frac{a_2}{a_1} = 1 + \frac{\delta}{a_1}, \quad \delta = a_2 - a_1 = s \cdot l$$

wird

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{\delta}{2a_1} + \frac{\delta^2}{3a_1^2} \mp \dots \tag{3}$$

Verschiedene C/C_0-Werte werden bei konstantgehaltenem a_1 durch Veränderung der Neigung, d. h. also durch Änderung von a_2 bzw. δ erhalten. Gleichung (3) gibt beispielsweise bei einer Plattenneigung von $\delta = 0{,}1 \cdot a_1$ (= 10% vom Anfangswert) das Verhältnis C/C_0 schon auf wenige Promille genau an bei Abbrechen der Reihe nach dem quadratischen Glied.

Die gleichen Überlegungen seien nun auf einen Kreisplattenkondensator angewandt. Wieder werde der Kondensator zerlegt in einzelne Streifen, deren Kapazitätswerte getrennt berechnet werden, und durch deren Teilsummen bei der Integration die Gesamtkapazität erhalten wird. An Stelle der konstanten Länge $y = l$ beim rechteckigen Plattenkondensator tritt die Variable $y = \sqrt{r^2 - (x - r)^2}$, wenn der Scheitel des (Halb-) Kreises im Koordinatenanfang liegt. Als Integrationsgrenzen sind 0 und $2r$ anzugeben, was gerechtfertigt ist, solange die Projektion einer Kondensatorplatte auf die andere noch nicht merklich vom Werte $2r$ abweicht, d. h. bei kleinem Neigungswinkel α, eine Bedingung, die in der Praxis immer bei derartigen Messungen erfüllt ist.

Jedem kleinen Flächenstreifen von der Länge $y = \sqrt{2rx - x^2}$ und der Breite dx ist ein bestimmter Abstand $(a_1 + sx)$ zugeordnet, wobei hier

$$s = \frac{a_2 - a_1}{2r} = \operatorname{tg} \alpha .$$

Es wird demnach die Gesamtkapazität x durch das Integral über alle Flächenstreifen mit ihren zugehörigen Abstandwerten erhalten:

$$\bar{C} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \int_0^{2r} \frac{\sqrt{2rx - x^2}}{a_1 + sx}\, dx$$

$$= \frac{\varepsilon}{4\pi} \left[2 \int_0^{2r} \frac{rx}{(a_1 + sx) \cdot R}\, dx - \int_0^{2r} \frac{x^2}{(a_1 + sx) \cdot R}\, dx \right]$$

mit $R = \sqrt{2rx - x^2}$.

Durch Partialbruchzerlegung entsteht hieraus:

$$\bar{C} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \left\{ \frac{2rs + a_1}{s^2} \int_0^{2r} \frac{dx}{R} - \frac{1}{s} \int_0^{2r} \frac{x\, dx}{R} - \frac{2rsa_1 + a_1^2}{s^2} \int_0^{2r} \frac{dx}{(a_1 + sx) \cdot R} \right\}.$$

Der durch die Einzelintegrationen sich ergebende Wert gestaltet sich, wenn man außer den Grenzen noch berücksichtigt, daß nur die halbe Kreisfläche als Kondensatorfläche angesetzt wurde, folgendermaßen:

$$\overline{C} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{2\pi\left(a_1 + rs - \sqrt{a_1^2 + 2rsa_1}\right)}{s^2}.$$

Dieser Wert wird für $a_1 = a_2$ unbestimmt; Differentiation von Zähler und Nenner nach der Variablen a_2 ergibt:

$$\overline{C} = \frac{\varepsilon}{4\pi} \frac{r^2\pi}{a_1\left(1 + \frac{\delta}{a_1}\right)\sqrt{1 + \frac{\delta}{a_1}}} \tag{4}$$

mit $\delta = a_2 - a_1 = 2rs$. Dieser Wert nimmt für $a_1 = a_2$ die Form des Ausgangswertes für den planparallelen Kreisplattenkondensator an. Bildet man noch das Verhältnis der Kapazitätswerte des keilförmigen und des planparallelen Kondensators, so erscheint dieses in einfacher Form als Funktion des variablen Abstandes a_2:

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = f(a_2) = \left(\frac{a_1}{a_2}\right)^{3/2}. \tag{5}$$

Hierbei hat, wie bisher, a_1 im Werte von C_0 die Bedeutung des (konstanten) Elektrodenabstandes, im Werte von $\overline{C}$ als gleicher Betrag die Bedeutung des kleinsten Abstandwertes (s. Fig. 1). Gleichung (5) läßt sich in eine Reihe entwickeln in der Form

$$\frac{\overline{C}}{C_0} = 1 - \frac{3}{2}\frac{\delta}{a_2} + \frac{3}{8}\frac{\delta^2}{a_2^2} \mp \ldots, \tag{5a}$$

da ja stets $\delta/a_2 < 1$. $(\delta = a_2 - a_1)$.

Für $\delta = 0{,}1\, a_2$, d. h. $a_1 = 0{,}9\, a_2$, beispielsweise reichen die in Gleichung (5a) angegebenen drei Reihenglieder bereits aus zu einer Genauigkeit von nahezu $5^0/_{00}$.

Die experimentelle Prüfung dieser rechnerischen Angaben wurde an einem Kreisplatten-Schutzring-Kondensator mit Luft als Dielektrikum vorgenommen. Der Durchmesser der Meßelektrode betrug $2r = 7{,}50$ cm, der Schutzspalt hatte eine Breite von $r = 0{,}1$ cm. Der bei der Berechnung der wirksamen Kondensatorfläche zugrunde gelegte Radius ist

$$\frac{2r + \Delta r}{2} = 3{,}80\,\text{cm}.$$

Der Abstand der Kondensatorflächen wurde durch kleine eingelegte Bernstein- oder Quarzstückchen zwischen etwa 0,3 und 1,0 cm variiert, und

zwar blieb a_1' (s. Fig. 3) konstant, während a_2' geändert wurde, und damit auch der Kapazitätswert des Kondensators. Die Kapazität wurde bei einer Wechselspannung von 50 Hertz und 1000 bis 3000 Volt mit einer Brückenanordnung gemessen, wobei jeweils nur der Widerstandszweig abgeglichen zu werden brauchte, da ja der Luftkondensator verlustfrei ist. Die Brücke ließ sich auf wenige Promille genau abgleichen. Die reziproken, an einem Kurbelwiderstand abgelesenen Ohmzahlen ergaben somit die Relativwerte der Kapazitäten bei verschiedener Schrägstellung der Elektroden gegeneinander. Allerdings ist dabei noch eine Umrechnung erforderlich, die sich aus Fig. 3 leicht herleiten läßt.

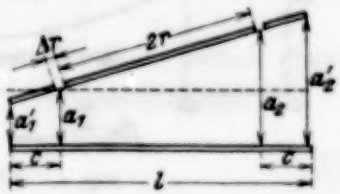


Fig. 3.
Veranschaulichung der in die Rechnung eingehenden und der gemessenen Abstandswerte.

Die Distanzwerte a_1' und a_2' wurden am äußersten Rande (Schutzring) durch die Höhe der dort eingelegten Quarzstückchen bestimmt. Als wirkliche, in die Rechnung eingehende Distanzwerte sind aber a_1 und a_2 anzusehen. Eine einfache Rechnung ergibt für die unbekannten a_1 und a_2 mit den bekannten Bestimmungsstücken l (= Durchmesser der unteren Spannungselektrode), c (= Projektion der Schutzringbreite auf l), a_1' und a_2' folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned} a_1 &= \frac{c\,(a_2' - a_1')}{l} + a_1, \\ a_2 &= \frac{(l-c)\,(a_2' - a_1')}{l} + a_1. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Unter Berücksichtigung dieser Abstandskorrektionen werden durch die in der Brücke abgeglichenen Widerstandswerte die Kapazität und deren Verlauf bei Variation von a_2 bzw. a_2' erhalten, bei festem a_1'. In Fig. 4 ist als Abszisse der Wert δ/a_1 aufgetragen, d. h. die Differenzen des größten und kleinsten Abstandes in Bruchteilen vom Anfangswert des Abstandes, die Ordinate gibt die Kapazitätsverhältnisse nach Gleichung (5). Die am keilförmigen Kreisplattenkondensator gemessenen Werte sind als Kreise in Fig. 4 eingetragen und erweisen sich in guter Übereinstimmung mit der Rechnung (ausgezogene Kurve). Die punktierte Kurve gibt die Werte C/C_0 für den rechteckigen Plattenkondensator, die gestrichelte Kurve die nach der Trapezformel berechneten Werte. In praktischen Fällen wird man es nur mit kleinen Plattenneigungen zu tun haben; um die Abweichungen der Werte beim Kreisplattenkondensator von den Werten

der logarithmischen Kurve deutlicher graphisch zu veranschaulichen, ist der erste Kurvenabfall in Fig. 5 vergrößert wiedergegeben.

Bei einer Plattenneigung, bei der der größte Elektrodenabstand sich vom kleinsten nur um 10% unterscheidet (s. Pfeile in Fig. 5), wäre ein Fehler

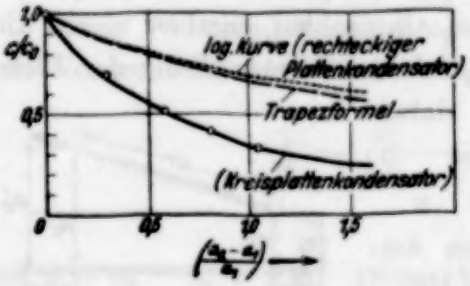


Fig. 4.

Ordinate: Kapazitätsverhältnisse nach Gleichung 5. Abszisse: Elektrodenneigung in Prozenten vom konstanten Anfangswert a_1.

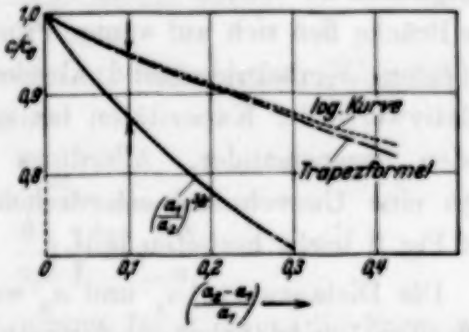


Fig. 5.

Ordinate und Abszisse wie Fig. 4, nur in vergrößertem Maßstabe.

in der Kapazitätsmessung von 8% zu erwarten, falls die für den rechteckigen Plattenkondensator gültige logarithmische Formel oder die Trapezformel angewandt würde.

Für die Ermöglichung der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Versuche bin ich der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Dank verpflichtet.

Berlin-Charlottenburg, im Juli 1933.

Das Gravitationsfeld des Elektrons.

Von **J. Ghosh** in Calcutta.

(Eingegangen am 20. Juni 1933.)

Das Gravitationsfeld des Elektrons wird unter Zugrundelegung der Gleichungen $K_{pq} - {}^1/_4 g_{pq} K = -8\pi E_{pq}$ untersucht.

1. Nordström[1]) und Jeffery[2]) haben das Gravitationsfeld eines Elektrons unter der Annahme berechnet, daß die Feldgleichungen

$$K_{pq} - \tfrac{1}{2} g_{pq} K = -8\pi E_{pq} \tag{1}$$

lauten, wo K_{pq} der metrische Tensor und E_{pq} der elektromagnetische Energietensor sind.

1926 schlug Einstein[3]) an Stelle von (1) die Gleichungen

$$K_{pq} - \tfrac{1}{4} g_{pq} K = -8\pi E_{pq} \tag{2}$$

als die Gleichungen eines elektromagnetischen Feldes vor. Im folgenden wollen wir das Feld eines Elektrons, wie es sich aus (2) ergibt, untersuchen.

2. Ein elektromagnetisches Feld sei durch das skalare Potential Φ und das Vektorpotential (F, G, H) gegeben, und es sei in Galileischen Koordinaten $k_u = (-F, -G, -H, \Phi)$. Die Maxwellschen Gleichungen nehmen die Tensorform

$$F^{pq}_{q} = J^p \tag{3}$$

an, in der

$$F_{pq} = \frac{\partial k_p}{\partial x_q} - \frac{\partial k_q}{\partial x_p} \tag{4}$$

und $J^p = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \varrho)$ die Dichten der Komponenten des elektrischen Stromes und die Dichte der elektrischen Ladung sind. In Tensordichten ausgedrückt kann (3) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}^{pq}}{\partial x_q} = \mathfrak{J}^p, \tag{5}$$

wo die rechte Seite in einem leeren Feld Null wird.

---

[1]) Gunnar Nordström, Proc. Amsterdam **20**, 1238, 1918.
[2]) G. B. Jeffery, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 123, 1921.
[3]) A. Einstein, Math. Annalen, Dezember 1926.

Bekanntlich ist für die Metrik[1])

$$\mathrm{d}s^2 = -e^{\lambda}\,\mathrm{d}r^2 - r^2\,\mathrm{d}\vartheta^2 - r^2\sin^2\vartheta\,\mathrm{d}\vartheta^2 + e^{\nu}\,\mathrm{d}t^2, \tag{6}$$

$$F_{41} = -F_{14} = k_4' = \frac{\varepsilon}{r^2}\,e^{1/2(\lambda+\nu)} \tag{7}$$

(der Strich bedeutet Differentiation nach r) und

$$E_1^1 = -E_2^2 = -E_3^3 = E_4^4 = \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{r^4}. \tag{8}$$

3. Für die Metrik (6) finden wir:

$$K_{11} - \frac{1}{4}g_{11}K = \frac{1}{4}\left(\nu'' - \frac{1}{2}\lambda'\nu' + \frac{1}{2}\nu'^2\right) - \frac{1}{2}\frac{\nu'}{r} - \frac{1}{2}\frac{\lambda'}{r} - \frac{1}{2}\frac{1-e^{\lambda}}{r^2},$$

$$K_{22} - \frac{1}{4}g_{22}K = -\frac{1}{2}r^2e^{-\lambda}\left(\frac{1}{2}\nu'' - \frac{1}{4}\lambda'\nu' + \frac{1}{4}\nu'^2 - \frac{1-e^{\lambda}}{r^2}\right),$$

$$K_{33} - \frac{1}{4}g_{33}K = \sin^2\theta\left(K_{22} - \frac{1}{4}g_{22}K\right),$$

$$K_{44} - \frac{1}{4}g_{44}K = \frac{1}{4}e^{\nu-\lambda}\left|-\nu'' + \frac{1}{2}\lambda'\nu' - \frac{1}{2}\nu'^2 - \frac{2(\nu'+\lambda')}{r} + \frac{2(1-e^{\lambda})}{r^2}\right|.$$

Daher nehmen die Gleichungen (2) die Form an:

$$8\pi E_1^1 = \frac{1}{2}e^{-\lambda}\left|\frac{1}{2}\nu'' - \frac{1}{4}\lambda'\nu' + \frac{1}{4}\nu'^2 - \frac{\lambda'+\nu'}{r} - \frac{1-e^{\lambda}}{r^2}\right| \tag{9}$$

$$8\pi E_2^2 = -\frac{1}{2}e^{-\lambda}\left|\frac{1}{2}\nu'' - \frac{1}{4}\lambda'\nu' + \frac{1}{4}\nu'^2 - \frac{1-e^{\lambda}}{r^2}\right|, \tag{10}$$

$$E_3^3 = E_2^2, \tag{11}$$

$$8\pi E_4^4 = \frac{1}{4}e^{-\lambda}\left|\nu'' - \frac{1}{2}\lambda'\nu' + \frac{1}{2}\nu'^2 + \frac{2(\lambda'+\nu')}{r} - \frac{2(1-e^{\lambda})}{r^2}\right|, \tag{12}$$

wo die E_p^q durch (8) gegeben sind.

4. Aus (9) und (12) erhalten wir unter Vernachlässigung der Konstante

$$\lambda' + \nu' = 0 \quad \text{oder} \quad \lambda = -\nu.$$

Aus (7) ergibt sich $F_{41} = k_4' = \frac{\varepsilon}{r^2}$. Ist also F_{41} die elektrische Intensität, so kann ε als Ladung des Elektrons aufgefaßt werden. Aus (10) erhalten wir

$$-\frac{1}{2}e^{-\lambda}\left|\frac{1}{2}\nu'' - \frac{1}{4}\lambda'\nu' + \frac{1}{4}\nu'^2 - \frac{1-e^{\lambda}}{r^2}\right| = 8\pi\left(-\frac{\varepsilon^2}{2r^4}\right),$$

[1]) Vgl. E. Eddington, Mathematical Theory of Relativity, Art. 78.

oder nach (13)

$$e^{\nu}\,\nu'' + e^{\nu}\,\nu'^2 - \frac{2\,e^{\nu}}{r^2} + \frac{2}{r^2} = \frac{16\,\pi\,\varepsilon^2}{r^4}.$$

Setzen wir $e^{\nu} - 1 = z$, so wird aus dieser Gleichung

$$z'' - \frac{2\,z}{r^2} = \frac{16\,\pi\,\varepsilon^2}{r^4}.$$

Die Lösung lautet

$$z = A_1\,r^2 + \frac{A_2}{r} + \frac{4\,\pi\,\varepsilon^2}{r^2},$$

und daraus folgt

$$e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 + A_1\,r^2 + \frac{A_2}{r} + \frac{4\,\pi\,\varepsilon^2}{r^2}.$$

5. Aus oben geschilderten Gründen kann ε als die Ladung aufgefaßt werden und der Vergleich mit der Schwarzschildschen Lösung für ein materielles Teilchen ergibt, daß A_2 zu $-2\,m$ angesetzt werden kann, wo m die Elektronenmasse bedeutet. Es bleibt noch das Glied $A_1 r^2$, das schwer zu deuten ist.

Als wahrscheinliche Deutung bietet sich die folgende dar: Wird das Elektron aus dem Felde entfernt, d. h., wenn $m = \varepsilon = 0$ ist, erhalten wir $e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 + A_1 r^2$, woraus hervorgeht, daß die leere Raum-Zeit nicht galileisch ist. Schreiben wir die Konstante A_1 in der Form $-\frac{1}{3}\alpha$, so erhalten wir eine De Sittersche Welt. Wir finden also, daß die Annahme der Feldgleichungen (2) an Stelle von (1) zu dem Schlusse führt, daß der leere vierdimensionale Raum ein De Sitterscher und kein Galileischer ist. Die Lösung kann dann in der Form

$$e^{\nu} = e^{-\lambda} = 1 - \frac{1}{3}\alpha\,r^2 - \frac{2\,m}{r} + \frac{4\,\pi\,\varepsilon^2}{r^2}$$

geschrieben werden.

Calcutta, Presidency College, den 6. Juni 1933.

Zur Polarisation von Elektronen durch Reflexion.

Von **Theodor Förster** in Frankfurt a. M.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. August 1933.)

In Verallgemeinerung eines Ergebnisses von Frenkel wird gezeigt, daß ein beliebig verlaufender ebener „Potentialwall" auf den reflektierten oder durchgehenden Teil eines Strahles von Spinelektronen nach der Diracschen Theorie weder als Polarisator noch als Analysator im Sinne der Optik wirkt. Ein unpolarisiert einfallender Strahl wird bei Durchgang oder Reflexion nicht polarisiert, und für einen polarisierten Strahl sind Reflexions- und Durchlaßkoeffizient unabhängig von Stärke und Richtung der Polarisation.

Einleitung. Bei seinen Versuchen zum Nachweis einer Polarisation von Elektronenstrahlen durch Reflexion benutzte Rupp unter anderem folgende Anordnung: Ein an einer Goldoberfläche gestreuter Strahl durchsetzte eine dünne Goldfolie. Die hinter der Folie entstandenen Beugungsringe zeigten einen unsymmetrischen Intensitätsverlauf, was auf eine Polarisation der an der Oberfläche gestreuten Elektronen hinwies. Rupp[1]) stellte daraufhin die Hypothese auf: An der Goldoberfläche findet eine Streuung an den einzelnen Atomkernen statt, die nach der Theorie von Mott[2]) eine Polarisation hervorruft. Dagegen vermutet er, daß für den Vorgang an der Folie die Analysatorwirkung einer Potentialschwelle heranzuziehen sei. Nun hat zwar unter anderen Frenkel[3]) gezeigt, daß eine scharfe Unstetigkeit des Potentials weder als Polarisator noch als Analysator wirksam sein kann. Jedoch vermutet Hellmann[4]), daß diese Schematisierung des Potentialverlaufes als Unstetigkeit zu weitgehend, und bei Annahme eines Potentialanstiegs längs einer endlichen Strecke doch ein Effekt zu erwarten sei. Er diskutiert diesen Fall näher, ohne ein quantitatives Ergebnis zu erhalten. Im folgenden wird aber gezeigt werden, daß das Frenkelsche Ergebnis auch auf eine in beliebiger Weise stetig

[1]) E. Rupp, Phys. ZS. **33**, 941, 1932.
[2]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 429, 1932.
[3]) J. Frenkel, C. R. **188**, 153, 1929.
[4]) H. Hellmann, ZS. f. Phys. **69**, 495, 1931; **69**, 695, 1931.

verlaufende Schwelle ausgedehnt werden kann, wie es schon anläßlich einer Diskussion von Pauli[1]) behauptet worden ist.

§ 1. Die Diracschen Gleichungen des Elektrons. Die von Dirac[2]) für das Verhalten eines Elektrons in einem elektromagnetischen Feld mit dem Skalarpotential V und den Komponenten A_x, A_y, A_z des Vektorpotentials aufgestellte Differentialgleichung mit hyperkomplexen Koeffizienten kann man auch nach Darwin[3]) als das folgende System von vier linearen Differentialgleichungen erster Ordnung schreiben:

$$(p_4 + mc)\,\psi_1 + (p_1 - ip_2)\,\psi_4 + p_3\,\psi_3 = 0, \tag{1}$$

$$(p_4 + mc)\,\psi_2 + (p_1 + ip_2)\,\psi_3 - p_3\,\psi_4 = 0, \tag{2}$$

$$(p_4 - mc)\,\psi_3 + (p_1 - ip_2)\,\psi_2 + p_3\,\psi_1 = 0, \tag{3}$$

$$(p_4 - mc)\,\psi_4 + (p_1 + ip_2)\,\psi_1 - p_3\,\psi_2 = 0. \tag{4}$$

Dabei sind die ψ_i Funktionen von Raum und Zeit; die p_i sind Symbole, welche die folgenden Differentialoperationen bedeuten:

$$p_1 = -ih\frac{\partial}{\partial x} + \frac{e}{c}A_x, \qquad p_2 = -ih\frac{\partial}{\partial y} + \frac{e}{c}A_y,$$

$$p_3 = -ih\frac{\partial}{\partial z} + \frac{e}{c}A_z, \qquad p_4 = \frac{ih}{c}\frac{\partial}{\partial t} + \frac{e}{c}V.$$

Die hier auftretende Konstante h ist das durch 2π dividierte Planck-sche Wirkungsquantum. Durch die Gleichungen (1) bis (4) ist das Verhalten des Elektrons insofern beschrieben, als die Wahrscheinlichkeit, es zur Zeit t an der Stelle x, y, z zu finden, proportional der Quadratsumme aus den Beträgen der einzelnen $\psi_i(x, y, z, t)$ ist.

Ferner sind die Komponenten des Stromes j:

$$j_x = -\psi_1^*\psi_4 - \psi_2^*\psi_3 - \psi_3^*\psi_2 - \psi_4^*\psi_1, \tag{5}$$

$$j_y = i\,\psi_1^*\psi_4 - i\,\psi_2^*\psi_3 + i\,\psi_3^*\psi_2 - i\,\psi_4^*\psi_1, \tag{6}$$

$$j_z = -\psi_1^*\psi_3 + \psi_2^*\psi_4 - \psi_3^*\psi_1 + \psi_4^*\psi_2. \tag{7}$$

§ 2. Das Elektron im Potentialwall. Es soll das Auftreffen einer Elektronenwelle auf einen elektrischen Potentialwall untersucht werden. Das Potential V ist dann als stetige Funktion einer einzigen Variablen x vorgegeben, die Äquipotentialflächen sind Ebenen senkrecht zur x-Achse.

---

[1]) W. Pauli, Rapports du 7me Congrès Solvay 275, 1930.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928; **118**, 351, 1928.

[3]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.

Vor einer Ebene $x = x_1$ und hinter einer anderen $x = x_2$ sei das Potential konstant gleich V_1 bzw. V_2, während es sich im Zwischengebiet beliebig ändern möge, was durch geeignet angebrachte Raumladungen bewirkt werden kann (Fig. 1). In dieser Weise ist etwa die Oberfläche eines Metalls zu schematisieren, wenn man die Gitterstruktur vernachlässigen darf.

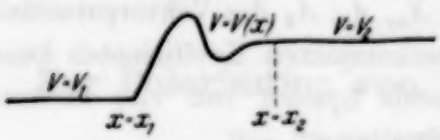


Fig. 1. Potentialverlauf.

Von der Seite $x \leqq x_1$ falle eine Elektronenwelle in der x-y-Ebene ein. Normal- und Tangentialimpuls seien p und q; nach dem Reflexionsgesetz existiert dann vor der Schwelle außerdem noch eine reflektierte Welle mit den Impulsen $-p$ und q. Mit den Amplituden A_i und B_i ist also vor der Schwelle

$$\psi_i = A_i e^{\frac{i}{\hbar}(px+qy)} + B_i e^{\frac{i}{\hbar}(-px+qy)}, \qquad x \leqq x_1. \tag{8}$$
$$(i = 1, 2, 3, 4)$$

Hinter der Schwelle ist nur die durchgehende Welle mit den Impulsen p' und q vorhanden:

$$\psi_i = C_i e^{\frac{i}{\hbar}(p'x+qy)}, \qquad x \geqq x_2. \tag{9}$$

Im Zwischengebiet wird der Schwingungsvorgang nicht durch ebene Wellen konstanter Amplitude dargestellt, hier ist vielmehr der allgemeinere Ansatz

$$\psi_i = \chi_i(x) e^{\frac{i}{\hbar}qy}, \qquad x_1 \leqq x \leqq x_2. \tag{10}$$

notwendig.

In (8), (9), (10) wurde die Zeitabhängigkeit der ψ_i nicht hingeschrieben: sie ist bei allen Wellen gegeben durch den gemeinsamen Faktor $e^{-\frac{i}{\hbar}Wt}$, wobei W die relativistische Energie eines der Elektronen ist. Berücksichtigt man die Art der Abhängigkeit von y und t sowie die Unabhängigkeit von z, so lauten jetzt die Diracschen Gleichungen:

$$\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV}{c}\right)\psi_1 - ih\,\psi_4' - iq\,\psi_4 = 0, \tag{11}$$

$$\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV}{c}\right)\psi_2 - ih\,\psi_3' + iq\,\psi_3 = 0, \tag{12}$$

$$\left(\frac{W}{c} - mc + \frac{eV}{c}\right)\psi_3 - ih\,\psi_2' - iq\,\psi_2 = 0, \tag{13}$$

$$\left(\frac{W}{c} - mc + \frac{eV}{c}\right)\psi_4 - ih\,\psi_1' + iq\,\psi_1 = 0. \tag{14}$$

Hierbei bedeuten die Striche Differentiationen nach x. Diese lassen sich in den Ansätzen (8) und (9) ausführen, und man erhält für die darin vorkommenden Konstanten die folgenden Beziehungen:

$$p^2 + q^2 = \frac{(W + eV_1)^2}{c^2} - m^2 c^2, \tag{15}$$

$$p^2 + q'^2 = \frac{(W + eV_2)^2}{c^2} - m^2 c^2. \tag{15a}$$

Mit Hilfe von (11) und (12) lassen sich ψ_1 und ψ_2 durch ψ_3 und ψ_4 ausdrücken, und zwar bei den Ansätzen (8) und (9) algebraisch, bei (10) dagegen durch Differentiationen.

$$A_1 = \frac{-p + iq}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}} A_4, \qquad A_2 = \frac{-p - iq}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}} A_3, \tag{16}$$

$$B_1 = \frac{p + iq}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}} B_4, \qquad B_2 = \frac{p - iq}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}} B_3, \tag{17}$$

$$C_1 = \frac{-p' + iq}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_2}{c}} C_4, \qquad C_2 = \frac{-p' - iq}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_2}{c}} C_3, \tag{18}$$

$$\psi_1 = \frac{ih\psi_4' + iq\psi_4}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV(x)}{c}}, \qquad \psi_2 = \frac{ih\psi_3' - iq\psi_3}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV(x)}{c}}. \tag{19}$$

Außerdem sind die Ableitungen

$$\psi_1' = \frac{ih\psi_4'' + iq\psi_4'}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV(x)}{c}} - \frac{ih\psi_4' + iq\psi_4}{\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV(x)}{c}\right)^2} \frac{eV'(x)}{c},$$

$$\psi_2' = \frac{ih\psi_3'' - iq\psi_3'}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV(x)}{c}} - \frac{ih\psi_3' - iq\psi_3}{\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV(x)}{c}\right)^2} \frac{eV'(x)}{c}.$$

Durch Einsetzen in (13) und (14) gewinnt man für ψ_3 und ψ_4 die beiden linearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung

$$\left(\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}\right)\left(\frac{W}{c}-mc+\frac{eV}{c}\right)\psi_3+h^2\psi_3''-\frac{h^2}{c}\frac{eV'}{\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}}\psi_3'$$
$$+\frac{hq}{c}\frac{eV'}{\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}}\psi_3-q^2\psi_3=0,$$

$$\left(\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}\right)\left(\frac{W}{c}-mc+\frac{eV}{c}\right)\psi_4+h^2\psi_4''-\frac{h^2}{c}\frac{eV'}{\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}}\psi_4'$$
$$-\frac{hq}{c}\frac{eV'}{\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}}\psi_4-q^2\psi_4=0,$$

oder

$$\psi_{3,4}''-\frac{eV'}{\left(\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}\right)c}\psi_{3,4}'$$
$$+\left\{\frac{1}{h^2}\left[\left(\frac{W+eV}{c}\right)^2-m^2c^2-q^2\right]\pm\frac{qeV'}{\left(\frac{W}{c}+mc+\frac{eV}{c}\right)hc}\right\}\psi_{3,4}=0,$$

wobei sich das obere Vorzeichen auf ψ_3, das untere auf ψ_4 bezieht. Es ist zweckmäßig, im Bereich $x_1 \leqq x \leqq x_2$ die folgenden Abkürzungen einzuführen:

$$f(x)=\frac{eV'(x)}{\left(\frac{W}{c}+mc+\frac{eV(x)}{c}\right)c}, \tag{20}$$

$$g(x)=\frac{1}{h^2}\left[\left(\frac{W+eV(x)}{c}\right)^2-m^2c^2-q^2\right]. \tag{21}$$

Dabei ist dann

$$g(x_1)=\frac{p^2}{h^2}, \qquad g(x_2)=\frac{p'^2}{h^2}.$$

Zwischen $f(x)$ und $g(x)$ besteht übrigens die von W und V freie Differentialgleichung

$$f'(x)=\frac{g''(x)}{g'(x)}f(x)-3f^2(x)+2f^3(x)\left(\frac{q^2}{h^2}+g(x)\right), \tag{22}$$

die später benutzt werden wird.

Die beiden Differentialgleichungen für $\psi_{3,4}$ lauten mit $f(x)$ und $g(x)$:

$$\psi''_{3,4} - f(x)\,\psi'_{3,4} + \left(g(x) \pm \frac{q}{h} f(x)\right)\psi_{3,4} = 0. \tag{23}$$

Dies ist im wesentlichen die Gleichung, die auch Hellmann[1]) zur Diskussion des Problems benutzte. Er faßte den in einem Gebiet nicht konstanten Potentials $[f(x) \neq 0]$ bestehenden Unterschied in den Gleichungen für ψ_3 und ψ_4 als eine Verschiedenheit der Brechungsindizes für beide Komponenten auf. Ohne die Differentialgleichungen zu integrieren, folgerte er daraus das Auftreten eines Polarisationseffektes, der, wie aus dem Gliede verschiedenen Vorzeichens in (23) ersichtlich, wesentlich von der Größe des Tangentialimpulses q abhängen sollte. Diese Betrachtung ist nicht streng, denn bei geeigneten Realitätsverhältnissen kann es sein, daß eine Verschiedenheit des Brechungsindex nur eine Drehung der Polarisationsrichtung eines schon polarisierten Strahls hervorruft. Die Untersuchung dieses Effektes steht hier nicht zur Diskussion, zumal er auch beim einfachen Potentialsprung auftritt und dort schon behandelt worden ist[2]).

Der Anschluß der ψ_i innerhalb der Schwelle an die außen verlaufenden Wellen geschieht stetig. Nimmt man zur Vereinfachung $x_1 = 0$ an, so gibt die Stetigkeitsforderung

$$\psi_i(x_1) = A_i + B_i, \qquad \psi_i(x_2) = C_i e^{\frac{i}{h} p' x_2},$$

oder, mit Hilfe von (16) bis (19) nur in den dritten und vierten Komponenten ausgedrückt,

$$\left.\begin{aligned} \psi_3(x_1) &= A_3 + B_3, & \psi_4(x_1) &= A_4 + B_4, \\ \psi'_3(x_1) &= \frac{ip}{h}(A_3 - B_3), & \psi'_4(x_1) &= \frac{ip}{h}(A_4 - B_4), \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

und

$$\left.\begin{aligned} \psi_3(x_2) &= C_3 e^{\frac{i}{h} p' x_2}, & \psi_4(x_2) &= C_4 e^{\frac{i}{h} p' x_2}, \\ \psi'_3(x_2) &= \frac{ip'}{h} C_3 e^{\frac{i}{h} p' x_2}, & \psi'_4(x_2) &= \frac{ip'}{h} C_4 e^{\frac{i}{h} p' x_2}. \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

Am einfachsten schreiben sich die Bedingungen für die logarithmischen Ableitungen der ψ_i, $P_i = \frac{\psi'_i}{\psi_i}$.

---

[1]) H. Hellmann, ZS. f. Phys. **69**, 695. 1931.
[2]) E. Fues u. H. Hellmann, Phys. ZS. **31**, 467, 1930.

Aus (25) folgt dann

$$P_3(x_2) = P_4(x_2) = \frac{ip'}{h}, \tag{26}$$

und aus (24)

$$P_3(x_1) = \frac{ip}{h}\frac{A_3 - B_3}{A_3 + B_3}, \qquad P_4(x_1) = \frac{ip}{h}\frac{A_4 - B_4}{A_4 + B_4}. \tag{27}$$

Damit lassen sich die Amplituden des reflektierten Strahls durch die des einfallenden ausdrücken:

$$B_3 = \frac{\frac{ip}{h} - P_3(x_1)}{\frac{ip}{h} + P_3(x_1)} A_3 = \alpha A_3, \qquad B_4 = \frac{\frac{ip}{h} - P_4(x_1)}{\frac{ip}{h} + P_4(x_1)} A_4 = \beta A_4. \tag{28}$$

Dies sind tatsächlich lineare Beziehungen zwischen den $A_{3,4}$ und $B_{3,4}$, da die $P_{3,4}$ als logarithmische Ableitungen die Amplituden der $\psi_{3,4}$ nicht mehr enthalten. Sie sind vielmehr eindeutig festgelegt durch die Differentialgleichungen (23) und die Anfangsbedingungen (26) an der Stelle x_2, also allein durch Potentialverlauf und Energie gegeben.

Von vornherein war ja wegen der Linearität der Diracschen Gleichungen eine lineare Beziehung zwischen den allein maßgebenden dritten und vierten Amplituden zu erwarten, aber sie hätte auch von der allgemeineren Form

$$\left.\begin{aligned} B_3 &= \alpha A_3 + \gamma A_4, \\ B_4 &= \delta A_3 + \beta A_4 \end{aligned}\right\} \tag{28a}$$

sein können. In dem behandelten Problem verschwinden die außerhalb der Hauptdiagonale stehenden Glieder γ und δ in (28a) auch nur wegen der zweckmäßig gewählten Orientierung des Koordinatensystems. Es liegt allerdings an der Art des Problems, daß ein solches ausgezeichnetes Koordinatensystem überhaupt existiert; bei allgemeineren Potentialen wird es nicht möglich sein, mit den drei willkürlichen Konstanten einer Raumdrehung zwei komplexe Koeffizienten zum Verschwinden zu bringen, d. h. vier reelle Gleichungen zu erfüllen.

Eine Beziehung der Art (28a) besteht nicht nur bei ebener Reflexion; sie ist zugleich die allgemeinste, die bei irgendeinem Streuvorgang die Amplituden der entstehenden Zylinder- oder Kugelwellen mit denen der einfallenden verknüpft. Die folgenden Überlegungen, welchen die Gleichungen (28a) zugrunde liegen, gelten also allgemein für einen beliebigen Reflexions- oder Streuvorgang.

§ 3. Der Analysator. Der Beitrag der einfallenden Welle zum Strom wird nach den Gleichungen (5), (6) und (7):

$$\begin{aligned} j_x &= -A_1^* A_4 - A_2^* A_3 - A_3^* A_2 - A_4^* A_1, \\ j_y &= i A_1^* A_4 - i A_2^* A_3 + i A_3^* A_2 - i A_4^* A_1, \\ j_z &= -A_2^* A_3 + A_2^* A_4 - A_3^* A_1 + A_4^* A_2, \end{aligned}$$

oder, nach (16) nur in den dritten und vierten Komponenten ausgedrückt,

$$j_x = (|A_3|^2 + |A_4|^2) \frac{2p}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}},$$

$$j_y = (|A_3|^2 + |A_4|^2) \frac{2q}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}},$$

$$j_z = 0.$$

Somit wird die absolute Intensität der einfallenden Welle

$$|j| = (|A_3|^2 + |A_4|^2) \frac{2\sqrt{p^2 + q^2}}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}}.$$

Ebenso erhält man für die reflektierte und die durchgehende Welle die Intensitäten

$$|j'| = (|B_3|^2 + |B_4|^2) \frac{2\sqrt{p^2 + q^2}}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}},$$

$$|j''| = (|C_3|^2 + |C_4|^2) \frac{2\sqrt{p'^2 + q^2}}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_2}{c}}.$$

Die Intensität einer Welle ist also der Quadratsumme aus den Beträgen von dritter und vierter Amplitude proportional, ein Ergebnis, das übrigens unabhängig ist von der Annahme ebener Wellen.

Der Zusammenhang zwischen einfallender und reflektierter Welle ist gegeben durch (28a). Damit wird

$$\begin{aligned} |B_3|^2 + |B_4|^2 &= (|\alpha|^2 + |\delta|^2)\,|A_3|^2 + (|\gamma|^2 + |\beta|^2)\,|A_4|^2 \\ &\quad + (\alpha\gamma^* + \delta\beta^*)\,A_3 A_4^* + (\alpha^*\gamma + \delta^*\beta)\,A_3^* A_4. \end{aligned} \tag{29}$$

Man bemerkt, daß im allgemeinen die reflektierte Intensität nicht nur von der einfallenden abhängt, da auf der rechten Seite von (29) A_3 und A_4 nicht nur in der Kombination $|A_3|^2 + |A_4|^2$ auftreten. Die reflektierte

Intensität ist erst festgelegt, wenn vom einfallenden Strahl außer seiner Intensität noch etwa das komplexe Verhältnis A_3/A_4 gegeben ist. Dieses weitere Bestimmungsstück definiert nach Darwin[1]) die Richtung des magnetischen Moments, welches das Elektron in einem mitbewegten Koordinatensystem besitzt. Die Richtungswinkel ϑ und φ in einem auf die übliche Weise zur z-Achse orientierten Polarkoordinatensystem sind nämlich durch A_3/A_4 folgendermaßen festgelegt:

$$\operatorname{tg}\frac{\vartheta}{2}\varepsilon^{-i\varphi} = -\frac{A_3}{A_4}. \tag{30}$$

Für die weiteren Betrachtungen ist diese Bedeutung unwesentlich; wesentlich ist nur, daß ein solches von der Intensität unabhängiges Bestimmungsstück existiert.

Beim Bestehen gewisser Beziehungen unter den Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ wird allerdings die reflektierte Intensität nur abhängig von der einfallenden; diese Beziehungen lauten:

$$\left.\begin{aligned} |\alpha|^2 + |\delta|^2 &= |\gamma|^2 + |\beta|^2, \\ \alpha\gamma^* + \delta\beta^* &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

(und damit auch

$$\alpha^*\gamma + \delta^*\beta = 0).$$

Sind diese Beziehungen nicht erfüllt, so erhält man verschiedene reflektierte Intensität, wenn man bei konstantem Einfallswinkel (d. h. bei unveränderten Koeffizienten $\alpha, \beta, \gamma, \delta$) den Reflektor um den einfallenden Strahl als Achse dreht. Denn dadurch wird das Koordinatensystem, in dem der einfallende Strahl beschrieben wird, gegen seine ursprüngliche Lage verdreht, wobei A_3 und A_4 gewisse unitäre Transformationen mit der Determinante 1 erleiden, die Darwin[2]) genauer angegeben hat. Bei einer solchen Transformation ist nun zwar $|A_3|^2 + |A_4|^2$, das der Intensität entspricht, invariant, nicht aber das Verhältnis A_3/A_4, denn ψ_3 und ψ_4 transformieren sich auf verschiedene Weise. Der Reflektor hat also, falls (31) *nicht* besteht, Eigenschaften, die man in der Optik als die eines Analysators bezeichnet.

§ 4. Unpolarisierter Strahl und Polarisator. Umgekehrt kann man nun danach fragen, wie ein einfallender Strahl beschaffen sein muß, damit er trotz der Analysatorwirkung des Reflektors bei dessen Drehung keine Intensitätsunterschiede hervorruft. In Analogie zur Optik wird man einen

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **120**, 621, 1928.
[2]) C. G. Darwin, ebenda **118**, 654, 1928.

solchen Strahl als unpolarisiert bezeichnen. Man erkennt aus (29), daß die Bedingungen für einen solchen lauten:

$$|A_3|^2 = |A_4|^2,$$
$$A_3 A_4^* = 0,$$

(und damit auch

$$A_3^* A_4 = 0).$$

Daraus folgt aber das gleichzeitige Verschwinden von A_3 und A_4; unter den Lösungen der Diracschen Gleichungen im feldfreien Raume existiert keine unpolarisierte Welle mit von Null verschiedener Intensität. Die Welle, die ein einzelnes Elektron oder eine Gesamtheit von Elektronen genau der gleichen Energie und Momentrichtung darstellt, ist stets polarisiert. Auch durch lineare Superposition der streng monochromatischen Wellen $\psi_3^{(i)}$ und $\psi_4^{(i)}$ von Elektronen mit verschieden gerichteten Momenten, aber gleicher Energie, läßt sich eine unpolarisierte Welle nicht erzeugen, da dann die resultierenden Amplituden $\sum_i \psi_3^{(i)}$ und $\sum_i \psi_4^{(i)}$ beide verschwinden müßten. Es sind statt dessen solche Elektronen nebeneinander zu betrachten, die entweder streng konstante, aber untereinander ein wenig verschiedene Energien haben, oder aber solche, deren Energien überhaupt nicht ganz scharf, sondern unabhängig voneinander nur mit einer gewissen Unschärfe definiert sind. Dann ist die Phasendifferenz φ_{ik} zwischen den Schwingungen mit den Amplituden $A_{3,4}^{(i)}$ und $A_{3,4}^{(k)}$ nicht mehr fest, sondern es ist bei Betrachtung des Mittelwertes innerhalb einer genügend großen Zeit über alle möglichen Werte von φ_{ik} zu mitteln. Auf diese Weise erhält man die Mittelwerte

$$\overline{|\sum A_3^{(i)}|^2} = \sum |A_3^{(i)}|^2 + 2 \sum_{i<k} \sum |A_3^{(i)}| \cdot |A_3^{(k)}| \overline{\cos \varphi_{ik}} = \sum |A_3^{(i)}|^2,$$
$$\overline{|\sum A_4^{(i)}|^2} = \sum |A_4^{(i)}|^2 + 2 \sum_{i<k} \sum |A_4^{(i)}| \cdot |A_4^{(k)}| \overline{\cos \varphi_{ik}} = \sum |A_4^{(i)}|^2,$$
$$\overline{\sum A_3^{(i)} \sum A_4^{(i)*}} = \sum A_3^{(i)} A_4^{(i)*} + \sum \sum |A_3^{(i)}| \cdot |A_4^{(k)}| \overline{e^{i\varphi_{ik}}} = \sum A_3^{(i)} A_4^{(i)*}.$$

Es superponieren sich also im Mittel nicht die Amplituden selbst, sondern die in ihnen quadratischen Ausdrücke. Die Bedingung dafür, daß der Strahl im Mittel als unpolarisiert erscheint, lautet jetzt:

$$\left.\begin{aligned} \sum |A_3^{(i)}|^2 &= \sum |A_4^{(i)}|^2, \\ \sum A_3^{(i)} A_4^{(i)*} &= 0, \\ \left(\sum A_3^{(i)*} A_4^{(i)} = 0\right). & \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Diese Gleichungen können erfüllt werden, ohne daß die Intensität $\sum_i |A_3^{(i)}|^2 + \sum_i |A_4^{(i)}|^2$ verschwindet. Es genügen dazu zwei Elektronen

mit Momenten, die nach den entgegengesetzten Richtungen ϑ, φ und $\vartheta + \pi, \varphi$ zeigen. Für diese ist

$$A_3^{(1)} = -\sin\frac{\vartheta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}}, \qquad A_4^{(1)} = \cos\frac{\vartheta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}},$$

$$A_3^{(2)} = -\cos\frac{\vartheta}{2} e^{-i\frac{\varphi}{2}}, \qquad A_4^{(2)} = -\sin\frac{\vartheta}{2} e^{i\frac{\varphi}{2}},$$

$$|A_3^{(1)}|^2 + |A_3^{(2)}|^2 = |A_4^{(1)}|^2 + |A_4^{(2)}|^2 = 1,$$

$$A_3^{(1)} A_4^{(1)*} + A_3^{(2)} A_4^{(2)*} = 0.$$

Die Wellen dieser beiden Elektronen bilden also den einfachsten Repräsentanten eines unpolarisierten Strahls, andere kann man durch Zusammensetzung solcher Paare mit antiparallelen Momentrichtungen erhalten.

Durch die Bedingung (32) ist ein unpolarisierter Strahl definiert. Man kann nun danach fragen, wie die Reflexionsbedingung (28a) beschaffen sein muß, damit ein unpolarisierter Strahl wieder unpolarisiert reflektiert wird, der Reflektor also die Eigenschaft eines Polarisators *nicht* besitzt. Der reflektierte Strahl ist unpolarisiert, wenn

$$\left.\begin{aligned} \sum |B_3^{(0)}|^2 &= \sum |B_4^{(0)}|^2, \\ \sum B_3^{(0)} B_4^{(0)*} &= 0, \\ \left(\sum B_3^{(0)*} B_4^{(0)} = 0\right). & \end{aligned}\right\} \tag{32a}$$

Diese Größen drücken sich in folgender Weise durch die entsprechenden des einfallenden Strahls aus:

$$\sum |B_3|^2 = |\alpha|^2 \sum |A_3|^2 + |\gamma|^2 \sum |A_4|^2 + \alpha\gamma^* \sum A_3 A_4^* + \alpha^*\gamma \sum A_3^* A_4,$$

$$\sum |B_4|^2 = |\delta|^2 \sum |A_3|^2 + |\beta|^2 \sum |A_4|^2 + \delta\beta^* \sum A_3 A_4^* + \delta^*\beta \sum A_3^* A_4,$$

$$\sum B_3 B_4^* = \alpha\delta^* \sum |A_3|^2 + \gamma\beta^* \sum |A_4|^2 + \alpha\beta^* \sum A_3 A_4^* + \gamma\delta^* \sum A_3^* A_4.$$

(32a) folgt dann aus (32), wenn

$$\left.\begin{aligned} |\alpha|^2 + |\gamma|^2 &= |\delta|^2 + |\beta|^2, \\ \alpha\delta^* + \delta\beta^* &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{31a}$$

(und damit auch

$$\alpha^*\delta + \gamma^*\beta = 0).$$

Man stellt leicht fest, daß die Bedingungen (31) und (31a) völlig äquivalent sind, daß also, wie beim optischen Analogon, Analysatoreigenschaft und Polarisatoreigenschaft stets vereint auftreten.

Die Bedingungen (31) und (31a) sind insbesondere dann erfüllt, wenn

$$\alpha = \beta^* \quad \text{und} \quad \gamma = -\delta^*,$$

die Transformation (28a) also selbst unitär ist.

Letztere Bedingung wurde für den Polarisator zuerst angegeben von Darwin[1]) und für den Analysator von Halpern[2]). Sie stellt zwei komplexe Gleichungen dar und ist infolgedessen spezieller als die Bedingung (31), die nur aus einer komplexen und einer reellen Gleichung besteht. Dieser Unterschied macht sich besonders bemerkbar, wenn, wie in dem behandelten Problem, $\gamma = \delta = 0$ ist. Die richtige Bedingung lautet dann nicht $\alpha = \beta^*$, sondern allgemeiner $|\alpha| = |\beta|$. In diesem speziellen Falle wurde sie von Fues und Hellmann[3]) benutzt. Man kann sie kurz so aussprechen, daß das Reflexionsvermögen für die dritten und vierten Komponenten der Diracschen Wellen dasselbe sein muß, damit keine Polarisator- oder Analysatorwirkung vorhanden ist.

Vorausgesetzt war bei alledem, daß sich nicht die Amplituden, sondern die in ihnen quadratischen Ausdrücke superponieren, die Phasendifferenzen φ_{ik} der Schwingungen zweier der Elektronen also innerhalb der Beobachtungszeit alle möglichen Werte annehmen. Will man nur ein Modell eines unpolarisierten Strahles betrachten, so kann man die Energien W und die damit durch die Beziehung $W = h \cdot \nu$ verknüpften Frequenzen als scharf definiert, aber untereinander ein wenig verschieden annehmen. In der Tat genügt schon ein Unterschied ΔW von der Größenordnung eines Milliontel Volt-Elektron $\sim 10^{-18}$ erg, um φ_{ik} in der Zeit

$$\Delta t \sim \frac{h}{\Delta W} \backsim \frac{10^{-27}}{10^{-18}} = 10^{-9}\,\text{sec}$$

eine volle Periode durchlaufen zu lassen, so daß es während der viel größeren Zeitdauer, die ein wirkliches Experiment benötigt, alle Werte praktisch gleich oft annimmt. Ein tieferer Grund für die Unbestimmtheit der Phasendifferenz liegt aber in der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation. Damit sich während der Dauer Δt eines Experiments die Phasen nicht wesentlich gegeneinander verschieben, müssen die Frequenzen bis auf ein $\Delta \nu \ll 1/\Delta t$, die Energien bis auf ein $\Delta W \ll h/\Delta t$ übereinstimmen. Andererseits hat aber die Tatsache, daß der Wellenzug nur während der Zeit Δt zur Beobachtung gelangt, in der Energie jedes einzelnen Elektrons eine Unschärfe von $h/\Delta t$ zur Folge. Ebenso ist natürlich die Energiedifferenz zweier verschiedener Elektronen nur mit einer solchen Unschärfe definiert, die eine wesentliche Verschiebung der Phasendifferenz während der Dauer Δt des Experiments bewirkt. Daher superponieren sich tatsächlich nicht die Amplituden, sondern die in ihnen quadratischen Ausdrücke.

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 631, 1928.
[2]) O. Halpern, ZS. f. Phys. **67**, 320, 1931.
[3]) E. Fues u. H. Hellmann, Phys. ZS. **31**, 467, 1930.

§ 5. Die Reflexionspolarisation an der Schwelle. Es ist zu untersuchen, ob die in (28) definierten Koeffizienten α und β wirklich dem Betrage nach verschieden sind, oder ob nicht etwa die Beziehung $|\alpha| = |\beta|$, d. h.

$$\left|\frac{\frac{ip}{h} - P_3(x_1)}{\frac{ip}{h} + P_3(x_1)}\right| = \left|\frac{\frac{ip}{h} - P_4(x_1)}{\frac{ip}{h} + P_4(x_1)}\right| \tag{33}$$

besteht.

Vereinfachung ergibt die folgende Relation zwischen Beträgen und Imaginärteilen der logarithmischen Ableitungen P_3 und P_4:

$$\begin{aligned}&(P_3(x_1) - P_3^*(x_1))\left(\frac{p^2}{h^2} + P_4(x_1)\,P_4^*(x_1)\right)\\ &-(P_4(x_1) - P_4^*(x_1))\left(\frac{p^2}{h^2} + P_3(x_1)\,P_3^*(x_1)\right) = 0.\end{aligned} \tag{34}$$

Nach der Bedeutung von $g(x)$ ist $p^2/h^2 = g(x_1)$. Bezeichnet man mit $\zeta(x)$ den Ausdruck

$$\begin{aligned}\zeta(x) = &(P_3(x) - P_3^*(x))(g(x) + P_4(x)\,P_4^*(x))\\ &-(P_4(x) - P_4^*(x))(g(x) + P_3(x)\,P_3^*(x)),\end{aligned} \tag{35}$$

so lautet die Beziehung (34) $\zeta(x_1) = 0$. Nun ist an der Stelle x_2, wo hinter der Schwelle nur eine auslaufende Welle anschließt, nach (26) $P_3 = P_4$ und infolgedessen $\zeta(x_2) = 0$. Um daraus auf $\zeta(x_1)$ schließen zu können, ist die Kenntnis der Ableitung $\zeta'(x)$ notwendig. Zu ihrer Ermittlung benutzt man die Differentialgleichungen (23) für $\psi_{3,4}$, die man zweckmäßigerweise in die zugehörigen Riccatischen Differentialgleichungen für die logarithmischen Ableitungen $P_{3,4} = \psi'_{3,4}/\psi_{3,4}$ umwandelt. Diese und ihre konjugiert-komplexen sind

$$P'_{3,4} = -P_{3,4}^2 + f(x)\,P_{3,4} - g(x) \mp \frac{q}{h} f(x), \tag{36}$$

$$P_{3,4}^{*\prime} = -P_{3,4}^{*2} + f(x)\,P_{3,4}^* - g(x) \mp \frac{q}{h} f(x). \tag{36a}$$

Durch Differentiation von (35) erhält man

$$\begin{aligned}\zeta'(x) = &(P'_3 - P_3^{*\prime})(g + P_4 P_4^*) - (P'_4 - P_4^{*\prime})(g + P_3 P_3^*)\\ &+ (P_3 - P_3^*)(g' + P'_4 P_4^* + P_4 P_4^{*\prime}) - (P_4 - P_4^*)(g' + P'_3 P_3^* + P_3 P_3^{*\prime}).\end{aligned}$$

Mit Hilfe der Differentialgleichungen (36), (36a) kann man hier $P'_{3,4}$ und $P_{3,4}^{*\prime}$ eliminieren; eine weitere Vereinfachung ist möglich, wenn man sich darauf beschränkt, $\zeta'(x)$ an einer Stelle zu berechnen, an der $\zeta(x)$ selbst verschwindet. Diese Einschränkung hat nach (35) eine Relation in P_3 und P_4 zur Folge, unter deren Berücksichtigung man erhält:

$$\zeta'(x) = (P_4 - P_4^* - P_3 + P_3^*)(2fg - g') - 2\frac{q}{h} f(P_3 P_4 - P_3^* P_4^*).$$

Allein aus $\zeta(x) = 0$ folgt also das Bestehen dieser Beziehung an einer benachbarten Stelle nicht, wie es bei identischem Verschwinden der rechten Seite der Fall wäre. Bei $x = x_2$ sind zwar P_3 und P_4 gleich und rein imaginär, und ist infolgedessen $\zeta'(x_2) = 0$, aber über das Verhalten von $\zeta(x)$ in größerer Entfernung von x_2 sagt die erste Ableitung nichts aus. Es liegt nahe, jetzt die zweite Ableitung $\zeta''(x)$ von $\zeta(x)$ zu untersuchen an einer Stelle, an der $\zeta(x) = \zeta'(x) = 0$ ist,

$$\zeta''(x) = (P_4' - P_4^{*\prime} - P_3' + P_3^{*\prime})(2fg - g') + (P_4 - P_4^* - P_3 + P_3^*)(2f'g + 2fg' - g'')$$

$$- 2\frac{q}{h}f'(P_3 P_4 - P_3^* P_4^*) - 2\frac{q}{h}f(P_3' P_4 + P_3 P_4' - P_3^{*\prime} P_4 - P_3^* P_4^{*\prime}).$$

Eine etwas umständliche Rechnung liefert unter Berücksichtigung der zu diesem Zwecke aufgestellten Differentialgleichung (22)

$$\zeta''(x) = (P_4^2 - P_4^{*2} - P_3^2 + P_3^{*2})(P_3 P_4 - P_3^* P_4^*) + (P_4 - P_4^* - P_3 + P_3^*)(P_4^* P_3^{*2} + P_3^* P_4^{*2} - P_4 P_3^2 - P_3 P_4^2) + [P_3 P_3^*(P_4 - P_4^*) - P_4 P_4^*(P_3 - P_3^*)](P_4 - P_4^* + P_3 - P_3^*).$$

Die rechte Seite ist nur noch von den $P_{3,4}$ und $P_{3,4}^*$ abhängig; man überzeugt sich leicht davon, daß sie identisch verschwindet. Es folgt also *allein* aus dem Verschwinden von $\zeta(x)$ und $\zeta'(x)$ an einer Stelle dort auch das Verschwinden der für ihre Änderung maßgebenden Größe $\zeta''(x)$. Wenn daher, wie in unserem Falle bei $x = x_2$, $\zeta(x)$ und $\zeta'(x)$ an *einer Stelle* verschwinden, so ergibt sich daraus das *identische Verschwinden von* $\zeta(x)$ *im ganzen Intervall*. Dies ist für unsere Untersuchung von entscheidender Bedeutung, denn bei $x = x_1$ hat es zur Folge, daß die Bedingung (33) erfüllt wird, und eine dort auftreffende unpolarisierte Welle unpolarisiert reflektiert wird (Polarisator), ferner, daß eine auffallende polarisierte Welle mit einer Intensität reflektiert wird, die nur vom Einfallswinkel abhängt (Analysator).

Die Gültigkeit dieses Satzes wird auch nicht eingeschränkt, wenn das Potential irgendwo die Energie der Elektronen übertrifft. Falls dort

$$-c\sqrt{m^2c^2 + q^2} - W < eV < c\sqrt{m^2c^2 + q^2} - W$$

ist, so wird dort die x-Komponente des Impulses rein imaginär, während sie vorher reell war. Es ist nachzuprüfen, wie sich diese Änderung im Verlaufe der Rechnung auswirkt. Tritt sie im Inneren des Bereiches $x_1 < x < x_2$ auf, so ändert sich überhaupt nichts. Das Verhalten von $\zeta(x)$ wird dort durch die Differentialgleichung (36) bestimmt, deren Koeffizienten $f(x)$ und $g(x)$ auch jetzt noch reell sind, so daß wieder (36a) die dazu konjugiert-komplexe Gleichung darstellt. Darum behalten auch die weiteren Überlegungen unverändert ihre Gültigkeit.

Ist x_2 selbst eine solche Stelle, so wird der Impuls p' der auslaufenden Welle rein imaginär, und an der Schwelle tritt Totalreflexion ein. Jetzt sind bei x_2 P_3 und P_4 wieder wie vorher gleich, aber reell statt imaginär. Genau wie oben folgt aber auch hieraus wieder $\zeta(x) = \zeta'(x) = 0$, und es ist am Anfang der Schwelle $\zeta(x_1) = 0$.

Falls x_1 eine Stelle mit reellem Impuls p ist, so folgt daraus das Nichtauftreten von Reflexionspolarisation. Bei imaginärem Impuls wäre das nicht der Fall, da dann infolge der veränderten Realitätsverhältnisse die Bedingung (33) für unpolarisierte Reflexion nicht mehr durch $\zeta(x_1) = 0$ dargestellt würde mit der durch (35) festgelegten Bedeutung von $\zeta(x)$. x_1 darf aber gar keine Stelle imaginären Impulses sein, da die dort aus dem Unendlichen her einfallende Welle nicht gedämptt sein kann.

Das negative Resultat dieses Paragraphen könnte zur Vermutung Anlaß geben, daß die Definition (32) des unpolarisierten Strahls in § 4 hinfällig sei, da doch dazu ausdrücklich eine Reflexion mit Analysatorwirkung vorausgesetzt worden war. Am Ende von § 2 wurde aber festgestellt, daß die zugrundegelegten Reflexionsbeziehungen (28a) auch bei irgendwelchen Streuvorgängen gültig sind. Daß es solche *gibt*, bei denen tatsächlich eine Analysatorwirkung auftritt, ist von Mott[1]) gezeigt worden.

§ 6. Das Verhalten des durchgehenden Strahls. Bisher wurde nur der reflektierte Strahl betrachtet. Es ist aber anzunehmen, daß sich das hierbei festgestellte negative Ergebnis auch auf den durchgehenden Strahl ausdehnen läßt. Man kann dies in der Tat aus dem Bestehen getrennter Erhaltungssätze für ψ_3 und ψ_4 folgern. ψ_3 und ψ_4 sollen dabei auch weiterhin als Funktionen nur der einen Variablen x betrachtet werden. Multipliziert man die Gleichungen (23) und ihre konjugiert-komplexen

$$\psi''_{3,4} - f(x)\,\psi'_{3,4} + \left(g(x) \pm \frac{q}{h} f(x)\right) \psi_{3,4} = 0, \tag{23}$$

$$\overset{*}{\psi}{}''_{3,4} - f(x)\,\overset{*}{\psi}{}'_{3,4} + \left(g(x) \pm \frac{q}{h} f(x)\right) \overset{*}{\psi}_{3,4} = 0 \tag{23a}$$

mit den zugehörigen $\overset{*}{\psi}_{3,4}$ bzw. $\psi_{3,4}$, so erhält man durch Subtraktion unter Berücksichtigung der in Gleichung (20) festgelegten Bedeutung von $f(x)$

$$\left(\psi''_{3,4} - \frac{e\,V'}{\left(\frac{W}{c} + m\,c + \frac{e\,V}{c}\right)c}\,\psi'_{3,4}\right)\overset{*}{\psi}_{3,4} - \left(\overset{*}{\psi}{}''_{3,4} - \frac{e\,V'}{\left(\frac{W}{c} + m\,c + \frac{e\,V}{c}\right)c}\,\overset{*}{\psi}{}'_{3,4}\right)\psi_{3,4} = 0.$$

[1]) N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 429, 1932.

Dividiert man nun noch durch $W/c + mc + eV/c$, so werden die Differentialausdrücke in den Klammern selbstadjungiert

$$\left(\frac{\psi'_{3,4}}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV}{c}}\right)' \psi^*_{3,4} - \left(\frac{\psi^{*\prime}_{3,4}}{\frac{W}{c} + mc + \frac{eV}{c}}\right)' \psi_{3,4} = 0.$$

Jetzt liefert Integration mit den Konstanten S_3 und S_4

$$\psi'_{3,4}\,\psi^*_{3,4} - \psi_{3,4}\,\psi^{*\prime}_{3,4} = S_{3,4}\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV}{c}\right).$$

Für die Lösungen (16) und (17) vor und hinter der Schwelle lauten diese Gleichungen:

$$\frac{2ip}{h}(A_3 A_3^* - B_3 B_3^*) = S_3\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}\right),$$

$$\frac{2ip'}{h} C_3 C_3^* = S_3\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_2}{c}\right),$$

$$\frac{2ip}{h}(A_4 A_4^* - B_4 B_4^*) = S_4\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_1}{c}\right),$$

$$\frac{2ip'}{h} C_4 C_4^* = S_4\left(\frac{W}{c} + mc + \frac{eV_2}{c}\right).$$

Hieraus folgt

$$\frac{|C_3|^2}{|C_4|^2} = \frac{|A_3|^2 - |B_3|^2}{|A_4|^2 - |B_4|^2}. \tag{37}$$

Im vorigen Paragraphen wurde bewiesen, daß

$$\frac{|B_3|^2}{|A_3|^2} = \frac{|B_4|^2}{|A_4|^2}$$

ist.

Wegen (37) folgt daraus auch

$$\frac{|C_3|^2}{|A_3|^2} = \frac{|C_4|^2}{|A_4|^2}.$$

Dies bedeutet aber, daß für den durchgehenden Strahl das gleiche gilt, was in § 5 für den reflektierten Strahl bewiesen wurde.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Madelung, bin ich für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit zu größtem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. W. Elsasser für viele wertvolle Ratschläge.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, im Juli 1933.

Über den Einfluß der adsorbierten Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit.

Von **Bernhard Abendroth** in Münster (Westfalen).

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Juli 1933.)

Es wird nachgewiesen, daß Platin, welches durch langes und intensives Erhitzen lichtelektrisch unempfindlich geworden ist, stark wirksam wird, wenn sich Dämpfe von Wasser, Pyridin, Propionsäure oder Benzol in dünner (wahrscheinlich monomolekularer) Schicht auf das Platin niederschlagen. In größeren Mengen adsorbiert, vermindern diese Dämpfe die Empfindlichkeit. Durch Erwärmen des Platins können sie vertrieben werden, und damit steigt der Photostrom wieder, um schließlich, wenn alle Schichten entfernt sind, wieder beinahe auf Null zu fallen. Das Dipolmoment ist hierbei ohne wesentlichen Einfluß. Das Cadmiumjodid verhält sich wie das Platin; es ist daher die früher von Werner gegebene Erklärung für diese Erscheinungen nicht mehr haltbar.

§ 1. Einleitung.

Bekanntlich zeigen die Metalle, die längere Zeit an der Luft gelegen haben, nur eine geringe lichtelektrische Empfindlichkeit. Werden sie aber im Vakuum erhitzt, so steigt im allgemeinen der Photostrom. Man führt dieses auf das Entfernen der angelagerten (adsorbierten) Gasschichten zurück. Wird darauf weiter lange und stark geglüht, so nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit, wie zuerst von Sende und Simon[1]) und danach von Suhrmann[2]) und Herrmann[3]) gefunden, und wie von einer großen Anzahl von Forschern bestätigt worden ist, wieder ab, bis das Metall schließlich für den Wellenbereich der Quarz-Quecksilberlampe unempfindlich wird. Man hat dieses früher auf das Austreiben der im Metall gelösten (absorbierten) Gase zurückgeführt. Auf Grund von neuen Versuchen neigt man aber immer mehr dazu, das Maximum einer angelagerten monomolekularen Schicht zuzuschreiben, welche die Austrittsarbeit herabsetzt. Wird diese Schicht entfernt, so nimmt die Austrittsarbeit wieder zu, bis sie schließlich beim vollständigen Vertreiben dieser Schicht so groß wird, daß das Metall innerhalb bestimmter Wellenbereiche unempfindlich wird.

Die vorliegende Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität zu Münster angenommenen Dissertation enthält, wurde unternommen, um diese Verhältnisse zu klären und vor allem um zu untersuchen, woraus

[1]) M. Sende u. H. Simon, Ann. d. Phys. **65**, 697, 1921.
[2]) R. Suhrmann, ebenda **67**, 43, 1922.
[3]) K. Herrmann, ebenda **77**, 503, 1925.

diese angelagerten Schichten bestehen. Sie schließt sich an eine Untersuchung von Klumb[1]) an. Dieser hat verschiedene Metalle durch Glühen auf einen Zustand mittlerer Empfindlichkeit gebracht; wurde darauf die flüssige Luft von der Ausfriertasche entfernt; so stieg der Photostrom, das Metall erholte sich. Das wirksame Gas wurde somit bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert. Auf Grund von systematischen Beladungsversuchen kommt Klumb schließlich zu dem Ergebnis, daß dem Wasserdampf als einzigen von den untersuchten Gasen (Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Argon-Helium, Kohlendioxyd, Leuchtgas, Wasserdampf) „die Erholung möglicherweise zugeschrieben werden kann". Ich habe zunächst geprüft, ob dies tatsächlich der Fall ist und darauf habe ich eine Anzahl von anderen Stoffen hieraufhin untersucht.

§ 2. Die Versuchsanordnung.

Um einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, wurde eine besondere Zelle aus Messingblech konstruiert, unter Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln, die für die Erzielung eines guten Hochvakuums unbedingt erforderlich sind. Die zylindrische Zelle (Durchmesser 11 cm, Höhe 15,5 cm) zeigt Fig. 1.

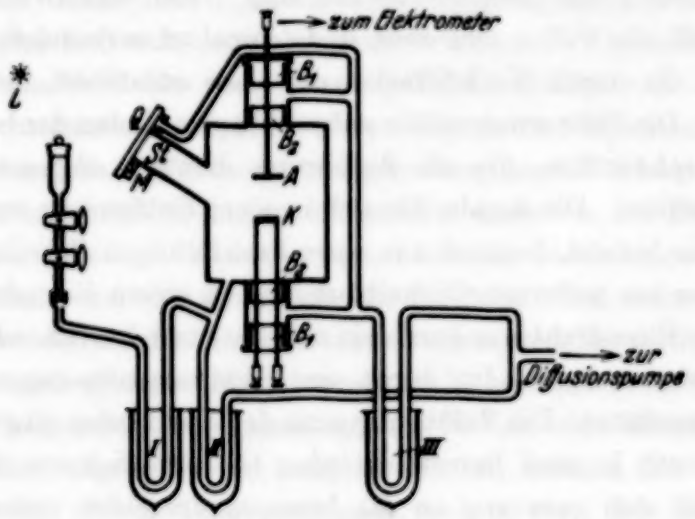


Fig. 1. Photozelle.

Alle Verbindungen waren durch Zusammenlöten von Messing- bzw. Bleirohr hergestellt. Durch einen seitlich angesetzten Messingstutzen (*St*), der mit einer Quarzplatte (*Q*) verschlossen war, fiel das Licht auf die Kathode (*K*). Die beiden Deckflächen der Zelle trugen je ein kleines Ansatzrohr aus Messing, das zur Einführung der Kathode bzw. Anode (*A*) diente. Die

[1]) H. Klumb, ZS. f. Phys. **47**, 652, 1928.

Quarzplatte war mit weißem Siegellack auf den Messingstutzen gekittet. Die Zuführung der beiden Elektroden war gleichfalls mit Siegellack gedichtet. Diese drei Kittstellen, die nicht zu umgehen waren, entsprechen nicht den Anforderungen, die man an eine gute Hochvakuumapparatur stellt. Um diesen Nachteil auszuschalten, wurde an diesen drei kritischen Stellen durch starke Diffusionswiderstände dafür gesorgt, daß die Kittdämpfe nicht in den eigentlichen Zellenraum vordringen konnten, in dem die Messungen vorgenommen wurden. Zu dem Zweck wurden die Dämpfe, die sich gegebenenfalls bildeten, durch eine Zweigleitung, die zur Hauptleitung führte, von der Pumpe abgesaugt. Beide Leitungen bestanden aus Bleirohr, das einen inneren Durchmesser von 5 mm hatte. In der Zweigleitung selbst lag ein U-Rohr (III), das während der Messung in flüssige Luft tauchte, wodurch die Kittdämpfe kondensiert wurden. Die Hauptleitung, die von der dreistufigen Diffusionspumpe über eine Ente mit P_2O_5 zur Zelle, außerdem zum Mac Leod führte, ging kurz vor dem Eintritt in den Zellenraum über ein U-Rohr (II), das ebenfalls dauernd in flüssige Luft tauchte, so daß kein Quecksilberdampf in die Zelle dringen konnte. Die Kathode bestand aus der zu untersuchenden Platinfolie. Sie war 0,01 mm stark, 2 mm breit und 20 mm lang. Nach Sende und Simon ist es vorteilhaft, die Folien sehr dünn und schmal zu verwenden, um dadurch die Fehler, die durch Nachdiffusion der Gase entstehen, möglichst klein zu machen. Die Folie wurde in die aufgeschlitzten Enden der beiden 2,5 mm starken Kupferdrähte, die als Zuführung dienten, eingesetzt und ganz schwach verlötet. Die Anode, die sich in einer Entfernung von 3,8 cm von der Kathode befand, bestand aus einer kreisförmigen Scheibe von 1,5 cm Durchmesser aus poliertem Nickelblech, die an einem Eisendraht befestigt war. Dieser Eisendraht war durch ein sich erweiterndes Glasrohr, die beiden Kupferdrähte an den Enden durch eine Glimmerplatte gegen den Auffall von Licht geschützt. Die Zuführungen zu den Elektroden gingen mit großer Reibung durch je zwei Bernsteinstopfen (B_1 und B_2) von 2,5 cm Höhe, die ihrerseits sich ganz eng an die Innenwandung der vorher erwähnten Ansatzrohre anschlossen. Da die Bernsteinstopfen (B_1) nur äußerlich schwach mit Siegellack verkittet waren, hatten die sich entwickelnden Kittdämpfe einen großen Diffusionswiderstand zu überwinden, so daß sie nicht in die eigentliche Zelle gelangen konnten. Außerdem wurde der freie Raum zwischen je zwei Bernsteinstopfen mit der erwähnten Zweigleitung verbunden und gesondert evakuiert. Um auch die Kittdämpfe an der Quarzplatte, die aufgekittet war, abzusaugen, wurde folgender Weg eingeschlagen: An das Ende des Messingstutzens war ein breiter Messing-

ring (M) angelötet, in dem ein Kanal von halbkreisförmigem Querschnitt gearbeitet war. Dieser Kanal stand mit der Zweigleitung und dadurch mit der Pumpe in Verbindung. Der Messingring war ferner so gearbeitet, daß die innere Fläche (Breite 2 cm), die von dem Ringkanal umschlossen war, höher lag, als der äußere Teil. Die Quarzplatte, die nur am Rande aufgekittet war, drückte daher immer fest gegen das Metall und so wurde erreicht, daß der Diffusionswiderstand auch hier sehr groß war. Da ferner die Räume zwischen den Bernsteinstopfen und das Volumen des Kanals an der Quarzplatte klein waren im Vergleich zu dem Volumen der Versuchszelle, so werden die Gase schneller aus diesen Räumen abgesogen, so daß auch aus diesem Grunde Kittdämpfe nicht in das Meßgefäß dringen konnten. Kurz vor dem Eintritt der Hauptleitung in die Zelle befand sich eine weitere kurze Rohrleitung, welche über das U-Rohr (I) führte, und die an ihrem Ende ein kleines Glasgefäß mit zwei angesetzten Hähnen trug. Dieses Gefäß diente als Einlaß der zu untersuchenden Substanzen. Die so konstruierte Zelle hat im Verlauf der Messungen die besten Dienste geleistet.

Der dreistufigen Gaede-Diffusionspumpe war eine Ölkapselpumpe zur Erzeugung des Vorvakuums vorgeschaltet. An verschiedenen Stellen waren auch hier Gefäße mit P_2O_5 zur Trocknung angebracht. Der Druck in der Apparatur ließ sich nach einiger Zeit bis zu 10^{-6} mm Hg bringen.

Als Lichtquelle diente eine Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, die vom Gleichstromnetz gespeist wurde. Strom und Spannung wurden durch Präzisions-volt- und amperemeter genau reguliert. Die Lampe brannte bei den Versuchsreihen, die bis zu 12 Stunden dauerten, bei 150 Volt mit 2,5 Amp. immer konstant. Das unzerlegte Licht fiel durch einen Lichtspalt von 0,5 mm Breite und eine Quarzlinse auf die Folie. Erst wenn die Lampe nach etwa einer halben Stunde konstant brannte, wurde mit der Messung des Photostromes begonnen. Hierzu wurde ein Elektrometer von Dolezalek benutzt, das bei einer Nadelspannung von 90 Volt eine Empfindlichkeit von 1000 Skalenteilen pro Volt besaß. Bei den meisten Messungen bestimmte man die Größe des Ausschlages nach 30 sec. Die Leitung, die elektrostatisch geschützt war, führte vom Elektrometer über einen Erdungsschalter, der vom Beobachtungsplatz aus bedient werden konnte, zur Anode. Die beiden Kupferdrähte, die bernsteinisoliert zur Platinfolie führten, lagen bei der Messung an dem negativen Pol einer Trockenbatterie von 180 Volt. Diese Beschleunigungsspannung war zur Erreichung des Sättigungsstromes vollständig hinreichend. Um die Folie zu glühen, konnte diese in einen Stromkreis eingeschaltet werden, der aus einer Akkumulatorenbatterie von 12 Volt, einem regulierbaren Widerstand und einem Präzisions-

amperemeter bestand. Die Heizung der Folien mittels Stromdurchgang konnte ohne Bedenken angewandt werden, denn die von Shenstone[1]) aufgestellte Hypothese, nach welcher der elektrische Strom den Photoeffekt erhöhen soll, ist durch die Untersuchungen von Dümpelmann und Hein[2]) hinfällig geworden. Auch Klumb[3]), der in seiner Arbeit die Metallfolien einmal durch Strahlung, und dann durch Stromdurchgang heizte, konnte überzeugend nachweisen, daß der Shenstoneeffekt nicht existiert.

§ 3. Gang der Versuche.

Die Platinfolie von 0,01 mm Dicke wurde mit Hilfe einer feinen Schablone auf die erforderliche Größe von 20×2 mm^2 zugeschnitten und dann in die beiden Schlitze der Kupferdrähte eingesetzt und schwach verlötet. Darauf wurde die Folie mit Alkohol gesäubert und in die Zelle eingesetzt. Die Folien brannten beim Glühen außerordentlich leicht durch und bei jeder neuen Folie mußte der Bernsteinstopfen mit der Kathode (K) herausgenommen und darauf durch Einkitten wieder gedichtet werden, eine Arbeit, die sehr zeitraubend war. Im Verlauf der Messung zeigt es sich, daß es zweckmäßig war, die Folie immer wenigstens einen Tag im Hochvakuum stehen zu lassen, bevor man mit den Glühungen begann, denn dann war sie leichter zu entgasen. War die Zelle während dieser Zeit hochvakuumdicht geblieben, so wurde die Quarz-Quecksilberlampe in Betrieb gesetzt, und an die U-Rohre II und III flüssige Luft gebracht. War der Druck in der Zelle von der Größenordnung 10^{-6} mm Hg, so wurde der Ausgangswert der Folie bestimmt. Da man nicht in die Zelle hineinsehen konnte, und man daher sich von dem richtigen Auffall des Lichtes auf die Folie nicht direkt durch den Augenschein überzeugen konnte, wurde vor Beginn der eigentlichen Messungen der Lichtspalt vorsichtig so lange verschoben, bis man für den Ausgangswert den maximalen Ausschlag erhielt. Dann wurde alles fest montiert. Nunmehr wurde vorsichtig mit dem Entgasen der Folie begonnen. Um nicht über das Maximum hinweg zu messen, wurde die Folie zunächst nur schwach, teilweise unter Glühtemperatur, erhitzt und zwar 10 sec lang. 1 Minute nach jeder Glühung wurde darauf der Photostrom gemessen. War das Maximum überschritten, so wurde stärker und häufiger geglüht, um zu verhindern, daß sich die Folie durch Gasaufnahme wieder erholte. Wollte man den Photostrom auf einen kleinen Endwert bringen, so waren einige hundert Glühungen bei Temperaturen bis dicht an die

[1]) A. G. Shenstone, Phil. Mag. **41**, 596, 1921; **45**, 918, 1923.
[2]) R. Dümpelmann u. W. Hein, ZS. f. Phys. **22**, 368, 1924.
[3]) H. Klumb, a. a. O.

Schmelztemperatur des Platins erforderlich. Tatsächlich glückte es, den Photostrom bis unter die Grenze der Meßbarkeit zu drücken. Diese Folien waren aber dann so brüchig, daß keine langen Meßreihen mit ihnen gemacht werden konnten. Dieses war aber unbedingt erforderlich, da nachher der Einfluß der Dämpfe und die Änderung der Empfindlichkeit nach dem Entfernen der Gasschichten durch Erhitzen untersucht werden sollten. Ich habe daher in den meisten Fällen die Folien nur so lange erhitzt, bis die Empfindlichkeit etwa 10% der maximalen betrug. Die maximale Stromstärke beim Glühprozeß betrug 8,6 Amp. Die Pumpen waren während einer Versuchsreihe dauernd in Betrieb, was für die Aufrechterhaltung eines guten Hochvakuums unbedingt erforderlich war, denn die Gasabgabe der Folien war oft recht beträchtlich.

Bei den ersten Versuchsreihen wurde, nachdem die sogenannte Hallwachssche Glühkurve bis zu einem gewissen kleinen Endwert herab aufgenommen war, die flüssige Luft von den U-Rohren II und III entfernt. Sogleich zeigte sich ein starker Anstieg des Photostromes bis ungefähr zum Maximalwert, um dann rasch wieder abzufallen. Hiermit ist der überzeugende Beweis erbracht, daß durch das Einwirken von Gasen, die bei der Temperatur der flüssigen Luft kondensiert werden, die Änderung des Photostromes bedingt ist. Brachte man dann die flüssige Luft wieder an das U-Rohr II und III, so konnte man durch starkes Glühen den vorherigen Endwert bald wieder erreichen. Dieser ganze Vorgang ließ sich beliebig oft wiederholen, was entsprechend den Ergebnissen von Klumb den überzeugenden Nachweis bringt, daß die beobachteten Änderungen des Photoeffektes tatsächlich der äußeren Einwirkung eines Gases oder auch eines Gemisches von Gasen zugeschrieben werden müssen und nicht einer Diffusion von Gasen im Innern des Metalles. Bei den endgültigen Meßreihen wurde zunächst nach langem Glühen ein konstanter, möglichst kleiner Endwert zu erreichen gesucht. Hierbei wurde das U-Rohr I nicht abgekühlt, um jede Spur von Wasserdampf aus demselben zu entfernen. Darauf brachte man an das U-Rohr I, das an seinem Ende das Einlaßgefäß trug, ebenfalls flüssige Luft. Nachdem diese etwa 20 Minuten eingewirkt hatte, wurde sie wieder entfernt, um zu sehen, ob sich auch hier Fremdgase kondensiert hatten, die sich dann möglicherweise dem zu messenden Effekt überlagern und daher ein falsches Bild ergeben konnten. Es zeigte sich bei einigen Messungen ein ganz kleiner Anstieg, der bald wieder zurückging; manchmal blieb er ganz aus. Darauf brachte man die flüssige Luft wieder an das U-Rohr I. Die Folie wurde nochmals kurz geglüht und nach etwa 20 Minuten wurde mit den entscheidenden Messungen begonnen.

§ 4. Die Versuche.

1. Die Einwirkung von Wasserdampf. Dipolmoment von H_2O: $\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-18}$. Einige Kubikzentimeter doppelt destilliertes Wasser wurden in das Glasgefäß gebracht, das durch einen geschliffenen Glasstöpsel verschlossen werden konnte. Darauf öffnete man den oberen Hahn des Gefäßes und ließ etwa 0,5 cm^3 Wasser in den vorher evakuierten Raum zwischen den beiden Hähnen fließen (s. Fig. 1). Nun schloß man den oberen Hahn und durch Öffnen des unteren Hahnes floß das Wasser in das hochevakuierte U-Rohr I, in dem es verdampfte, um dann durch die Einwirkung der flüssigen Luft sogleich zu gefrieren. Der Photostrom wurde sofort kontrolliert und nach 3 Minuten auch der Druck, beide waren unverändert geblieben. Jetzt wurde die flüssige Luft wieder vom U-Rohr I entfernt, so daß der Wasserdampf frei wurde, und dann wurde der Photostrom alle 2 Minuten gemessen.

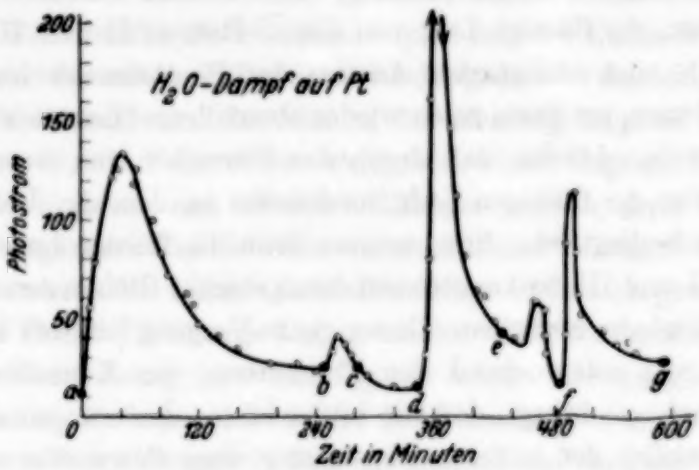


Fig. 2.

Einwirkung von Wasserdampf auf den Photostrom einer unempfindlich gemachten Platin-Folie.

Von *a*—*b*: Glühungen (2 bis 7,5 Amp.).
Bei *b*: Flüssige Luft wurde vom U-Rohr *I* entfernt.
Bei *c*: Flüssige Luft wieder an das U-Rohr *I*.
Von *c*—*d*: Einige kurze Glühungen (7,5 bis 7,9 Amp.).
Bei *d*: Wasser in das U-Rohr *I*, kurz darauf wurde die flüssige Luft entfernt.
Bei *e*: Flüssige Luft an das U-Rohr *I*.
Von *e*—*f*: Schwache Glühungen (0,5 bis 5 Amp.).
Von *f*—*g*: Glühungen (6 bis 8,3 Amp.).

Es erfolgte ein sehr rasches Anwachsen des Photostromes bis weit über den Maximalwert. Der Anstieg war so stark, daß die Ströme nach etwa 5 bis 10 Minuten mit dem benutzten Elektrometer nicht mehr meßbar waren. Hiermit wurde die Annahme von Klumb, der das Steigen des Photostromes auf Wasserdampf zurückführte, bestätigt; die Zunahme ist aber bei meinen Versuchen unvergleichlich viel größer. Bald erfolgte ein Abfallen des

Photostromes, der aber nicht so schnell war wie der Anstieg. Der Endwert wurde nicht ganz wieder erreicht. Nach einer halben Stunde brachte man die flüssige Luft wieder an das U-Rohr I, und die Folie wurde ganz schwach erwärmt. Es erfolgte ein nochmaliger Auf- und Abstieg. Bei stärkerem Erhitzen wiederholte sich dieser Vorgang. Dieser letztere, zweimalige Auf- und Abstieg des Photostromes war nicht unbedingt reproduzierbar, meistens erfolgte er nur einmal. Bei dem Freiwerden des Wasserdampfes im U-Rohr I stieg selbstverständlich der Druck in der Zelle, der sich aber bald, da die Pumpen während der ganzen Meßreihe in Tätigkeit waren, auf den alten Wert einstellte. Den zeitlichen Verlauf dieser Meßreihe, die sich über 10 Stunden erstreckte, zeigt Fig. 2.

2. Die Einwirkung von Pyridindampf. Dipolmoment von C_5H_5N: $\mu = 2{,}11 \cdot 10^{-18}$. Schmelzpunkt: — 42° C. In derselben Weise, wie bei dem

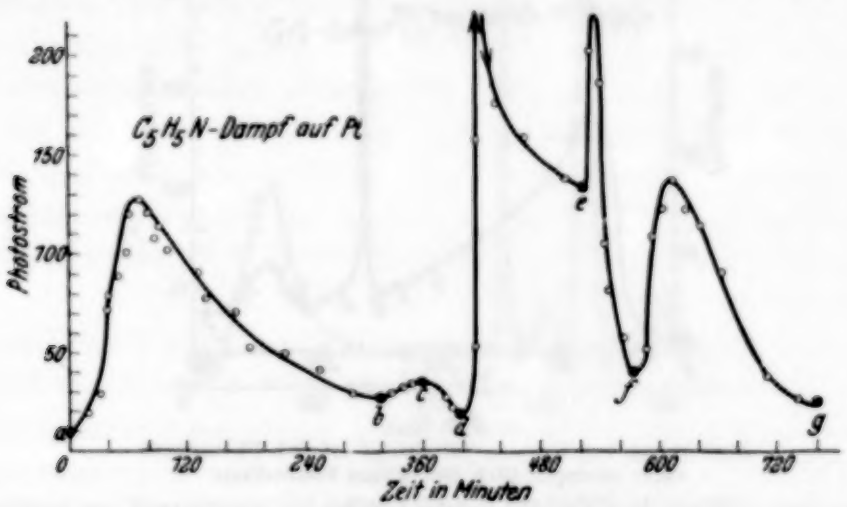


Fig. 3.

Einwirkung von Pyridindampf auf den Photostrom einer unempfindlich gemachten Platin-Folie.
Von *a*—*b*: Glühungen (1 bis 8,1 Amp.).
Bei *b*: Flüssige Luft wurde vom U-Rohr *I* entfernt.
Bei *c*: Flüssige Luft wieder an das U-Rohr *I*.
Von *c*—*d*: Einige kurze Glühungen (8,1 bis 8,3 Amp.).
Bei *d*: Pyridin in das U-Rohr *I*, kurz darauf wurde die flüssige Luft entfernt.
Bei *e*: Flüssige Luft an das U-Rohr *I*.
Von *e*—*f*: Schwache Glühungen (1 bis 5 Amp.).
Von *f*—*g*: Glühungen (5 bis 8,6 Amp.).

Versuch mit Wasser, wurde mit Pyridin vorgegangen. Das Pyridin war im hiesigen Chemischen Institut durch Vakuumdestillation wasserfrei gemacht worden. Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Kaufmann, der die Destillation durchführen ließ, meinen aufrichtigen Dank zu sagen. Auch hier war die Einwirkung des Pyridindampfes auf den Photostrom der entgasten Platinfolie so stark, daß der Höchstwert nicht

gemessen werden konnte. Der bald erfolgende Abfall ging jedoch nicht so weit wie beim Wasserdampf. Ein zweimaliger Anstieg durch Glühen konnte auch hier beobachtet werden. Im übrigen ähnelt die erhaltene Kurve der für Wasserdampf aufgenommenen (s. Fig. 3).

3. Die Einwirkung von Propionsäuredampf. Dipolmoment von C_2H_5COOH: $\mu = 2{,}72 \cdot 10^{-18}$. Schmelzpunkt: -22^0 C. Als weitere Substanz ließ man Propionsäure einwirken. Sie hatte einige Zeit über P_2O_5 gestanden und war durch fraktionierte Destillation gereinigt worden. Nur der mittlere Teil des übergehenden Destillats wurde benutzt. Es erfolgte gleichfalls eine starke Steigerung des Photostromes wie bei den

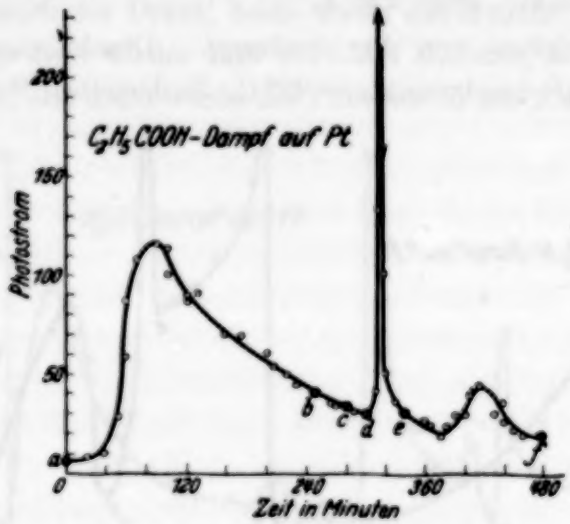


Fig. 4.
Einwirkung von Propionsäuredampf auf den Photostrom einer unempfindlich gemachten Platin-Folie
Von *a*—*b*: Glühungen (1 bis 7,4 Amp.).
Bei *b*: Flüssige Luft wurde vom U-Rohr *I* entfernt.
Bei *c*: Flüssige Luft wieder an das U-Rohr *I*.
Von *c*—*d*: Eine Glühung (7,5 Amp.).
Bei *d*: Propionsäure in das U-Rohr *I*, kurz darauf wurde die flüssige Luft entfernt.
Bei *e*: Flüssige Luft an das U-Rohr *I*.
Von *e*—*f*: Glühungen (1 bis 8,5 Amp.).

vorhergehenden Substanzen. Durch vorsichtiges Glühen konnte ein nochmaliger kleiner Anstieg beobachtet werden, der bei stärkerem Glühen wieder abfiel. Die Meßreihe zeigt Fig. 4.

4. Die Einwirkung von Benzoldampf. Dipolmoment von C_6H_6: $\mu = 0$ [1]). Schmelzpunkt: $+ 5{,}48^0$ C. Das wasserfreie Benzol wirkte auf den Photostrom der entgasten Platinfolie genau so ein wie die anderen Substanzen. Zunächst beobachtete man einen sehr schnellen und starken Anstieg des

[1]) Nach P. Debye, Polare Molekeln, Leipzig, S. Hirtzel 1929.

Photostromes. Es erfolgte ein rascher Abfall und später in Gegenwart der flüssigen Luft nach schwachem Erwärmen ein kleiner Anstieg, der bei starkem Glühen wieder zurückging. Der starke Anstieg, der hier ganz besonders schnell erfolgte, ist natürlich auf den hohen Schmelzpunkt des Benzols (+ 5,48° C) zurückzuführen. Um daher den Anstieg zu verlangsamen, wurde die Meßreihe mit einer kleinen Änderung fortgesetzt. Man ließ nochmals Benzol in das U-Rohr I fließen, das genau so wie vorher in flüssige Luft tauchte. Kurz darauf wurde sie entfernt und durch eine Kältemischung (Eis + NaCl) ersetzt. Hierdurch war der Dampfdruck des Benzols sicherlich kleiner als beim ersten Versuch, und der erwartete

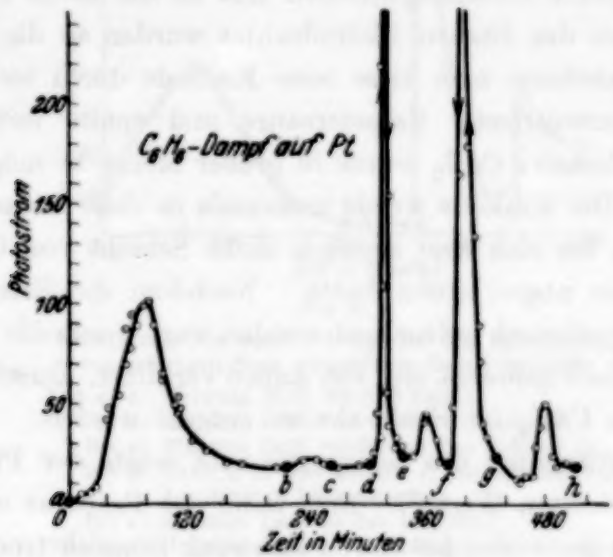


Fig. 5.

Einwirkung von Benzoldampf auf den Photostrom einer unempfindlich gemachten Platinfolie.

Von a—b: Glühungen (1 bis 7,6 Amp.).
Bei b: Flüssige Luft vom U-Rohr *I* entfernt.
Bei c: Flüssige Luft wieder an das U-Rohr *I*.
Von c—d: Eine Glühung (7,6 Amp.).
Bei d: Benzol in das U-Rohr *I*, kurz darauf wurde die flüssige Luft entfernt.
Bei e: Flüssige Luft an das U-Rohr *I*.
Von e—f: Glühungen (1 bis 7,6 Amp.).
Bei f: Benzol in das U-Rohr *I*, kurz darauf wurde die flüssige Luft entfernt und durch eine Kältemischung (Eis + NaCl) ersetzt.
Bei g: Die Kältemischung wurde vom U-Rohr *I* entfernt, dann wieder flüssige Luft.
Von g—h: Glühungen (1 bis 8,1 Amp.).

Effekt trat auch ein. Es erfolgte wieder derselbe starke Anstieg des Photostromes, aber diesmal wesentlich langsamer. Bald zeigte sich wieder ein Abfallen des Photostromes und der weitere Verlauf war genau so wie vorher. Die Meßreihe zeigt Fig. 5.

5. Einwirkung von Pyridindampf auf entgastes Cadmiumjodid. Nunmehr trat an die Stelle der Platinfolie eine dünne Schicht von CdJ_2. Wie Werner[1]) gezeigt hat, ist CdJ_2 photochemisch stabil und auch lichtelektrisch empfindlich. Er konnte nachweisen, daß auch hier der Photostrom bei der Entgasung bis zu einem Maximum anstieg, um nach längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen auf Null zu fallen. Die Existenz der Hallwachsschen Glühkurve war also für CdJ_2 gleichfalls nachgewiesen. Es bestand zunächst die Aufgabe, diese Glühkurve aufzunehmen.

Ein kleines Glimmerplättchen von der Größe 20×5 mm² wurde mit einem dünnen Platindraht umwickelt, der als Heizspirale dienen sollte. Dieses so präparierte Glimmerplättchen trat an die Stelle der Platinfolie. Die beiden Enden des dünnen Platindrahtes wurden an die Kupferdrähte gelötet. Dann säuberte man diese neue Kathode durch mehrmaliges Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure und spülte mit destilliertem Wasser nach. Reinstes CdJ_2 wurde in großer Menge in möglichst heißem Wasser gelöst. Die Kathode wurde mehrmals in diese konzentrierte Salzlösung getaucht, bis sich eine ziemlich dicke Schicht von CdJ_2 auf dem Glimmerplättchen abgeschieden hatte. Nachdem die Salzschicht durch Stromdurchgang schwach getrocknet worden war, wurde die so präparierte Kathode in die Zelle gebracht und von außen verkittet. Durch Stromdurchgang konnte das CdJ_2 im Hochvakuum entgast werden.

Bei der Bestimmung des Ausgangswertes zeigte der Photostrom des CdJ_2 keine konstanten Werte[2]). Erst wenn das Präparat einige Stunden im Hochvakuum gestanden hatte und sicherlich ziemlich trocken geworden war, erhielt man einen festen Ausgangswert. Dann wurde vorsichtig mit der Entgasung begonnen. Die jeweilige Heizdauer betrug 10 Minuten und 1 bis 2 Minuten nach Abschalten des Heizstromes wurde der Photostrom gemessen. Hatte man das Maximum überschritten, so wurde stärker geheizt, und zwar lag die Heiztemperatur dicht unter dem Schmelzpunkt von CdJ_2 (387° C). Die hierzu erforderliche Stromstärke war durch Vorversuche besonders bestimmt worden. Es gelang so durch stundenlange Entgasung den Photostrom fast zum Verschwinden zu bringen. Der Wernersche Versuch wurde somit bestätigt.

Nunmehr war der Einfluß von Pyridin auf das entgaste CdJ_2 zu untersuchen. Zuvor wurde die Löslichkeit von CdJ_2 in Pyridin kontrolliert. Man stellte eine Aufschwemmung von CdJ_2 in Pyridin her. Diese wurde

[1]) J. Werner, ZS. f. Phys. **57**, 192, 1929.

[2]) Näheres hierüber bei J. Werner, a. a. O.; H. Erbel, ZS. f. Phys. **66**, 59, 1930; J. Klaphecke, ebenda **67**, 478, 1931.

geschüttelt und längere Zeit stehengelassen. Darauf wurde abfiltriert, und das Filtrat wie üblich vorsichtig eingedampft. Es blieb kein wesentlicher Rückstand. Die Unlöslichkeit von CdJ_2 in Pyridin war damit erwiesen.

Hatte man einen möglichst kleinen Endwert des Photostromes erreicht, so wurde flüssige Luft an das U-Rohr I gebracht. Darauf ließ man nach einiger Zeit, genau wie beim Platin Pyridin in das U-Rohr fließen. Der Anstieg erfolgte nach Entfernung der flüssigen Luft wie beim Platin, doch ist er beim Platin viel größer. Daß Wasserdampf ebenfalls eine Steigerung

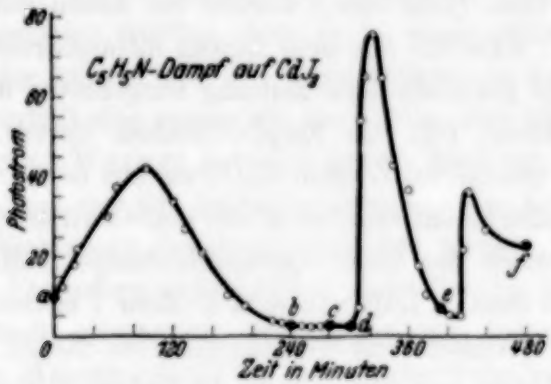


Fig. 6.

Einwirkung von Pyridindampf auf den Photostrom von unempfindlich gemachtem Cadmiumjodid.

Von a—b: Heizung (0,35 bis 0,65 Amp.).
Bei b: Flüssige Luft vom U-Rohr *I* entfernt.
Bei c: Flüssige Luft wieder an das U-Rohr *I*.
Bei d: Pyridin in das U-Rohr *I*, kurz darauf wurde die flüssige Luft entfernt.
Bei e: Flüssige Luft an das U-Rohr *I*.
Von e—f: Heizung (0,35 bis 0,65 Amp.).

hervorruft, hat bereits Werner beobachtet. Bei mir war der Anstieg allerdings bedeutend stärker. Der Photostrom fiel bald wieder ab, und es gelang, durch schwaches Erwärmen des Salzes in Gegenwart von flüssiger Luft am U-Rohr I nochmals einen schwachen Anstieg des Photostromes zu erzielen. Bei dem Versuch, den Effekt durch starkes Erwärmen auf einen kleinen Wert zu bringen, sublimierte das CdJ_2 so stark von der Glimmerplatte weg, daß der Platindraht sichtbar wurde. Infolgedessen mußte die Meßreihe hier abgebrochen werden (s. Fig. 6).

§ 5. Besprechung der Ergebnisse.

Wie die Untersuchungen zeigen, haben die Dämpfe der benutzten Substanzen, Wasser, Pyridin, Propionsäure und Benzol beim Einwirken auf lichtelektrisch unempfindlich gemachte Platinfolien eine außerordentliche Empfindlichkeitssteigerung zur Folge. Auch der Photostrom des ent-

gasten Cadmiumjodids wird unter dem Einfluß des Pyridin- und Wasserdampfes verstärkt.

Der erste Teil der Kurven — die Hallwachssche Glühkurve — ist leicht zu erklären; indem durch Glühen Gasschichten, welche die Bewegung der Elektronen hemmen, nach und nach entfernt werden, bildet sich das erste Maximum aus. Wahrscheinlich ist jetzt die Metalloberfläche schon recht rein, denn die besonders wirksamen Wasser- und Kittdämpfe sind durch das vorhergehende Glühen entfernt und die in dem Metallgefäß noch bleibenden Gase (Luft usw.) werden bei diesen minimalen Drucken kaum adsorbiert. Aber die aus dem Innern diffundierenden Gase werden auf der Oberfläche jedenfalls eine Zeitlang festgehalten und die hierdurch veränderte Oberfläche ruft die Empfindlichkeit hervor. Werden nach langem und sehr intensivem Glühen alle Gase aus dem Innern des Metalls und von der Oberfläche entfernt, so ist die lichtelektrische Empfindlichkeit für den Wellenbereich der Quarz-Quecksilberlampe Null.

Wird nun die flüssige Luft von dem U-Rohr I entfernt, so entwickeln sich hier Dämpfe (Wasser- und Fettdämpfe vom Hahn), die vorher kondensiert waren. Indem sich diese auf die Platinfolie niederschlagen, wächst die Empfindlichkeit. Diesem Vorgang entspricht die kleine Erhebung $b - c$ in einigen Kurven. Sowie man die flüssige Luft wieder wirken läßt, kondensieren sich diese Dämpfe und man erhält den ursprünglich kleinen Wert, der beliebig lange festgehalten wird. Läßt man jetzt bei Gegenwart flüssiger Luft Wasser, Pyridin usw. hineinfließen, so ändert sich die Empfindlichkeit nicht, da diese Stoffe sofort erstarren und ihr Dampfdruck bei der Temperatur der flüssigen Luft Null ist. Tatsächlich kann man die Kurve bei d längere Zeit verfolgen, ohne eine Änderung wahrzunehmen. Beim Entfernen der flüssigen Luft beobachtet man anfangs ein langsames Ansteigen, das nach ungefähr 10 Minuten — jetzt beginnt sich der Dampf in etwas stärkerer Weise zu entwickeln — stürmisch zu so hohen Beträgen wächst, daß das Elektrometer sofort aus dem Gesichtskreis schwand. Man kann diesen Prozeß verlangsamen, indem man die Dampfentwicklung herabsetzt, wie das die Versuche mit Benzol (Fig. 5 f bis g) zeigen. Darauf folgt ein schneller Anstieg, der allmählich langsamer verläuft. Auch diese Vorgänge sind leicht zu erklären. Es lagern sich zunächst einige Dampfmoleküle auf das Platin, hierdurch steigt der Photostrom. Ist die ganze Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht bedeckt, dann erreicht die Empfindlichkeit das Maximum. Indem sich noch mehr Schichten bilden, nimmt die Empfindlichkeit wieder ab, da sie die Bewegung der Elektronen hemmen. Durch Erhitzen kann man diese Schichten ent-

fernen und erhält dann wieder eine steigende Empfindlichkeit. Daß sie nie bis zu so hohen Beträgen ansteigt wie bei der ersten Zugabe der flüssigen Substanzen, erklärt sich daraus, daß die ganze Meßzelle mit Dampf gefüllt ist, und da nach dem Glühen stets 2 Minuten gewartet wurde, konnten sich in der Zwischenzeit wieder Dämpfe auf die Platinoberfläche niederschlagen. Schließlich erhält man nach langem Erhitzen und Auspumpen den kleinsten Wert des fast ganz entgasten Metalles.

Die Versuche beweisen unzweideutig, daß die Vorgänge nur von den auf die Oberfläche niedergeschlagenen Schichten herrühren und nicht von im Innern gelösten Stoffen, denn es ist ausgeschlossen, daß Pyridin, Benzol usw. in der kurzen Zeit der Versuchsdauer in das Innere dringen.

Das CdJ_2 verhält sich genau wie das Platin, also gilt in beiden Fällen dieselbe Erklärung. Werner hat eine andere Deutung gegeben; es sollte der Wasserdampf sich mit den Salzen umsetzen und so Lockerstellen bilden, von denen die Elektronen bevorzugt emittiert würden. Diese Erklärung ist nach meinen Versuchen nicht haltbar, denn Pyridin löst das Salz nicht. Auch ist nicht recht einzusehen, daß ein Kristall, dessen Gefüge an einer Stelle durch ein Wassermolekül in eine Lockerstelle verwandelt ist, sich ausheilt, wenn das Wasser vertrieben wird. Die Wunde müßte doch bleiben.

Meine Versuche beweisen, daß die lichtelektrischen Erscheinungen dieselben sind, gleichgültig, ob der sich anlagernde Stoff einen Dipol hat oder nicht[1]). Bekanntlich ist dasselbe bei der Adsorption der Fall[2]). Dieser Parallelismus spricht auch dafür, daß die Zu- bzw. Abnahme der Empfindlichkeit nur von der kleineren bzw. größeren Anzahl der adsorbierten Schichten herrührt. Die chemische Natur der adsorbierten und adsorbierenden Stoffe ist jedenfalls von keiner ausschlaggebenden Bedeutung, denn es wirken Wasser, Benzol, Pyridin und Propionsäure in gleicher Weise, und Platin verhält sich wie Cadmiumjodid.

Die Frage, warum gerade eine monomolekulare Schicht die lichtelektrische Empfindlichkeit so stark steigert, soll an anderer Stelle behandelt werden.

Zusammenfassung.

1. In Übereinstimmung mit den Versuchen von Klumb wird gezeigt, daß Wasserdampf den Photostrom einer durch Glühen unempfindlich

[1]) Hiermit soll natürlich nicht gesagt werden, daß das Dipolmoment ohne Einfluß ist, denn es könnten sich mehr Schichten anlagern oder die Anlagerung derselben Menge konnte bei verhältnismäßig geringen Dampfdrucken erfolgen. Hierüber geben meine Versuche keine Auskunft.

[2]) F. Durau u. C.-H. Teckentrup, Ann. d. Phys. **12**, 927, 1932.

gemachten Platinfolie sehr stark erhöht. Die Wirkung des Wasserdampfes war bei der angewandten Methode jedoch erheblich stärker als bei Klumb. Läßt man dann aber den Wasserdampf länger wirken, so nimmt die Empfindlichkeit ab, um beim schwachen Glühen zu steigen. Wird jetzt noch länger und intensiver erhitzt, so nimmt die Empfindlichkeit wieder ab und erreicht schließlich den kleinen Wert des beinahe vollständig entgasten Metalles.

2. Die Dämpfe der organischen Substanzen, Pyridin, Propionsäure, Benzol, verhalten sich wie der Wasserdampf. Ein Einfluß der chemischen Natur des Dampfes konnte nicht festgestellt werden.

3. Das Salz Cadmiumjodid, das durch Entgasen lichtelektrisch unempfindlich gemacht war, zeigt bei Einwirkung von Pyridindampf dasselbe Verhalten wie Platin.

4. Es zeigt sich, daß die lichtelektrischen Erscheinungen dieselben sind, gleichgültig ob der sich anlagernde Stoff ein Dipolmoment hat oder nicht.

5. Die Vorgänge werden auf die Zahl der angelagerten Schichten zurückgeführt. Eine monomolekulare, adsorbierte Schicht macht das durch Glühen unempfindlich gemachte Metall bzw. Salz empfindlich. Bilden sich mehr Schichten aus, so nimmt die Empfindlichkeit ab, da diese die Bewegung der Elektronen hemmen.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt für das unermüdliche Interesse und für so manche wertvolle Unterstützung in Rat und Tat, die er mir zuteil werden ließ, auch an dieser Stelle meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Ferner bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die Quarz-Quecksilberlampe zur Verfügung stellte, und der Helmholtz-Gesellschaft für freundlich bewilligte Mittel zur Durchführung der Untersuchung zu Dank verpflichtet.

Münster i. Westf., Physikalisches Institut der Universität.

Die magnetische Suszeptibilität des Argons. Nach Messungen von A. Roth.

Von **Walther Gerlach** in München.

(Eingegangen am 10. August 1933.)

Präzisionsmessungen der Suszeptibilität des Argons als Funktion der Temperatur nach der Methode von Lehrer führen zu dem Wert $\chi_{Ar} = -19{,}7 \cdot 10^{-6}$.

Herr Alexander Roth hat im Jahre 1928 im Tübinger Physikalischen Institut die magnetische Suszeptibilität des Argons mit größter Sorgfalt *absolut* gemessen. Da Herr Roth leider aus äußeren Gründen nicht in der Lage sein wird, seine Ergebnisse zu veröffentlichen, fühle ich mich als Leiter seiner Versuche hierzu verpflichtet.

Herr Roth benutzte die Methode von E. Lehrer[1]). Verbessert waren von ihm folgende Einzelheiten: Die räumliche Temperaturkonstanz im geheizten und gekühlten Teil des Rohrsystems war so vollkommen als möglich, die Messung der Temperatur durch mehrere Thermoelemente auf Bruchteile von $^1/_{10}$ Grad sicher. Das Magnetfeld wurde absolut gemessen im Anschluß an Paschens Normalspulen. Das Manometer wurde verbessert[2]) und durch mehrere Eisenpanzer magnetisch vollständig geschützt. Das Argon wurde über flüssigem Kalium gereinigt, es war speziell frei von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und enthielt weniger als $^1/_{10}\%$ Neon.

Zur Auswertung wird die absolut gemessene Druckdifferenz Δp, welche durch die Magnetisierung (Feldstärke H) der im homogenen Feld aneinander grenzenden Gassäulen der Temperaturen T_1 und T_2 entsteht, als Funktion von $1/T_1 - 1/T_2$ gemessen. Benutzt wird der Temperaturbereich zwischen rund 290 und 700° abs.; T_1 war stets nahe der Zimmertemperatur. Der Gesamtdruck des Gases ist unter p_0 angegeben.

Tabelle 1 gibt eine Meßreihe als Beispiel.

---

[1]) E. Lehrer, ZS. f. Phys. **37**, 155, 1926; Ann. d. Phys. **81**, 229, 1926.
[2]) Vgl. W. Gerlach u. H. Mayer, ZS. f. techn. Phys. **10**, 457, 1929.

Tabelle 1. $p_0 = 672$ mm; $H = 15100$ Gauß.

$1/T_1 - 1/T_2$	Δp abs.	χ pro Gramm	Abw. vom Mittel
$7{,}574 \cdot 10^{-4}$	$18{,}44 \cdot 10^{-3}$	$-0{,}495 \cdot 10^{-6}$	+ 0,6 %
12,690	30,25	0,485	− 1,4
16,477	39,19	0,485	− 1,4
18,978	45,99	0,494	+ 0,4
20,626	50,54	0,498	+ 1,2
21,817	53,08	0,495	+ 0,6
	Mittel:	$-0{,}492 \cdot 10^{-6}$	

Tabelle 2 enthält neun Meßreihen, die bei verschiedenen Feldstärken mit verschiedenen Apparaturen und verschiedener Empfindlichkeit des Manometers ausgeführt sind; die niedrigste Temperatur ist stets Zimmertemperatur. In der dritten Spalte ist der Variationsbereich der Differenzen der reziproken Temperatur gegeben; n bezeichnet die Anzahl der Messungen bei den Zwischentemperaturen zwischen T_1 und T_2, Δ die größte Abweichung einer Einzelmessung vom Mittel; die mittlere Abweichung ist nie größer als im Beispiel der Tabelle 1.

Tabelle 2.

p_0 mm Hg	H Gauß	$(1/T_1 - 1/T_2) \cdot 10^4$	$\chi \cdot 10^6$	n	Δ % max.	
690	14 860	2,665—17,428	0,493	5	− 2 %	+ 0,3 %
697	14 860	2,559—20,894	0,490	7	− 4	+ 1
672	15 100	7,574—21,817	0,492	6	− 1,4	+ 1,2
701	15 650	2,303—17,457	0,492	5	− 1,5	+ 1,2
660	18 270	5,704—20,662	0,496	4	− 1,0	+ 1,0
659	18 270	3,195—18,526	0,500	8	− 1,8	+ 4
656	18 270	4,458—20,040	0,498	7	− 0,4	+ 0,8
672	18 270	1,801—13,395	0,494	4	− 1	+ 1
682	18 270	9,824—13,304	0,489	2	− 1	+ 1
		Mittel:	$0{,}494 \cdot 10^{-6}$			

Das Ergebnis dieser *absoluten* Messung ist also Unabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität von der Temperatur und dem Feld in den angegebenen Meßbereichen mit den Absolutwerten:

Spezifische Suszeptibilität pro Gramm $\chi = -0{,}494 \cdot 10^{-6}$.

Atomsuszeptibilität ($A = 39{,}94$) $\chi_{Ar} = -19{,}72 \cdot 10^{-6}$.

Die Genauigkeit des Wertes dürfte größer als 1 % sein. Das Endergebnis steht in guter Übereinstimmung mit den Werten von Lehrer[1]) ($\chi_{Ar} = -20{,}11 \pm 0{,}3$), Glaser[2]) (20,1 bei Zimmertemperatur) und

[1]) E. Lehrer, l. c.

[2]) A. Glaser, Ann. d. Phys. **1**, 814, 1929.

Havens[1]) (19,23 ± 0,2 bei Zimmertemperatur; 19,8 ± 1,4 bei flüssiger Luft). Es ist aber im Gegensatz zu den beiden letztgenannten Messungen eine Absolutmessung in weitem Temperatur- und Feldbereich. Havens nimmt die molekulare Suszeptibilität des Sauerstoffs bei 20° C mit $3335 \cdot 10^{-6}$ als Bezugswert. Der relativ große Unterschied der Argonwerte bei Zimmertemperatur und bei flüssiger Luft veranlaßt mich zu folgender Bemerkung: Wenn das Argon eine Spur Sauerstoff enthält, so bringt diese eine doppelte Temperaturabhängigkeit: mit wachsender Temperatur wird zwar wegen des Curiegesetzes sein Einfluß auf den Argonwert kleiner, aber bei tiefer Temperatur wird der Sauerstoff an den Gefäßwänden adsorbiert, das Gas also reiner. Ferner ist aus den Angaben Havens über „Low Pressure Effects" — nämlich einer radiometerartigen Abhängigkeit der Nullage seiner Torsionswaage von dem Druck — zu schließen, daß seine Apparatur nicht frei war von Temperaturstörungen, wodurch gemäß den Untersuchungen Buchners[2]) wegen der Änderung der Suszeptibilität des Torsionssystems Unsicherheiten in der Suszeptibilitätsmessung möglich sind.

München, Physikalisches Institut der Universität, August 1933.

---

[1]) Gl. G. Havens, Phys. Rev. **43**, 992, 1933.
[2]) H. Buchner, Ann. d. Phys. **1**, 40, 1929.

Die Resonanzfunktion beim Stoß zweiter Art.

Von **W. Hanle** und **K. Larché** in Jena.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 10. August 1933.)

Die Ausbeute beim Stoß zweiter Art wird in Abhängigkeit von der Resonanzschärfe aus der Polarisation der Resonanzfluoreszenz des Na-Dampfes im Magnetfeld bestimmt und mit Berechnungen von H. Kallmann und F. London verglichen.

Die experimentellen Arbeiten über Stöße zweiter Art zeigen, daß die Ausbeute bei den Franckschen Stößen (Anregungsenergie → Anregungsenergie) im wesentlichen von der Größe des Energieunterschiedes der Anregungsenergien der beiden Terme, zwischen denen die Energieübertragung beim Stoß erfolgt, abhängt. Die Ausbeute ist um so größer, je kleiner dieser Energieunterschied ist. Damit im Einklang stehen die Aussagen der von H. Kallmann und F. London[1]) auf der Bornschen Stoßtheorie aufgebauten theoretischen Untersuchung über den Stoß zweiter Art. Die obere Grenze für den Energieübertragungsquerschnitt q ist danach gegeben durch

$$q = \pi \left(\frac{2\,\mu_1\,\mu_2}{\sigma}\right)^{2/3}, \tag{1}$$

wo $\sigma = h\,(\nu_1 - \nu_2) = h\,\Delta\,\nu$ die Resonanzschärfe und μ_1, μ_2 die Dipolmomente der den (erlaubten) Übergängen zugeordneten virtuellen Oszillatoren sind.

Diese Beziehung gilt aber nur für größere σ, beim Übergang zur exakten Resonanz wird q kleiner als aus der Formel folgt. Denn die Energieübertragung bei guter Resonanz geht so langsam vor sich, daß infolge der Wärmebewegung der Atome die Übertragung nicht immer zustande kommt. q wird daher für exakte Resonanz nicht unendlich, sondern beträgt nach Kallmann und London etwa

$$q = \pi^3\,\mu_1\,\mu_2/h\,v, \tag{2}$$

wo v die mittlere Relativgeschwindigkeit der Atome ist.

Bei der experimentellen Bestimmung der Abhängigkeit des Energieübertragungsquerschnittes q von σ besteht eine Schwierigkeit darin, daß

---

[1]) H. Kallmann u. F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1927; siehe auch F. London, ZS. f. Phys. **74**, 143, 1932.

man wegen der schwer erfaßbaren Größen μ das $q(\sigma)$ jeweils nur für dieselbe Kombination zweier bestimmter Stoßpartner messen kann. Da man aber im allgemeinen auf eine zufällige günstige Lage der Terme beider Partner angewiesen ist, stehen zur Messung nur sehr wenige Werte von σ zur Verfügung. Es ist deshalb bisher nur einmal die Abhängigkeit des q von σ bestimmt worden, und zwar für den Stoß zweiter Art zwischen angeregten Quecksilber- und Natriumatomen von Beutler und Josephy[1]) wobei die σ-Werte sehr groß waren ($\Delta\nu > 160\,\mathrm{cm}^{-1}$).

Nun gestatteten die Messungen von W. Hanle[2]) über den Polarisationsgrad der Na-Resonanzstrahlung in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld gerade für kleine Werte von σ, insbesondere in dem Gebiet $\sigma \to 0$, ebenfalls Aussagen über das $q(\sigma)$ zu machen. Na-Resonanzstrahlung, angeregt durch linear oder zirkular polarisiertes Licht der D-Linien, ist auch bei sehr geringen Na-Drucken im Resonanzgefäß stark depolarisiert, weil die durch polarisierte Einstrahlung einzeln angeregten magnetischen Aufspaltungsniveaus durch Stoß zweiter Art mit anderen Na-Atomen in die anderen benachbart liegenden Niveaus übergeführt werden. Das hat zur Folge, daß das Fluoreszenzlicht weniger polarisiert ist als das eingestrahlte Licht (bei geeigneter Richtung der Beobachtung). Bringt man nun das Resonanzgefäß in ein Magnetfeld, das so gerichtet ist, daß es die durch die Einstrahlung angeregten klassischen Resonatoren nicht beeinflussen würde, (das also bei linear polarisierter Einstrahlung in der Richtung des elektrischen Vektors des eingestrahlten Lichtes, bei zirkular polarisierter Einstrahlung in der Einstrahlrichtung liegt), so zeigt sich, daß der Polarisationsgrad der Fluoreszenzstrahlung vergrößert wird. Der Grund liegt darin, daß die magnetischen Niveaus des angeregten Termes im magnetischen Feld auseinanderrücken, wodurch die Übertragungswahrscheinlichkeit durch Stoß zweiter Art zwischen ihnen verringert wird. Daher wird mit größer werdendem magnetischen Feld der Polarisationsgrad größer. Aus der Größe der Depolarisation läßt sich die Zahl der depolarisierenden Stöße angeben und da die Größe der Aufspaltung durch das Magnetfeld bestimmt ist, so läßt sich damit der Querschnitt q für einen Stoß zweiter Art in Abhängigkeit von σ angeben.

Regt man Na-Dampf mit zirkular polarisiertem Licht der D-Linien an (etwa links zirkularem Licht), so ist bei Abwesenheit jeder Störung das Fluoreszenzlicht zu 100% links zirkular polarisiert, wenn in der Einstrahlrichtung, oder rechts zirkular polarisiert, wenn entgegengesetzt dazu

[1]) H. Beutler u. B. Josephy, ZS. f. Phys. **53**, 747, 1929.
[2]) W. Hanle, ZS. f. Phys. **41**, 164, 1927.

beobachtet wird (s. Fig. 1; im vorliegenden Fall waren aus technischen Gründen nur 80% erreicht worden). Es werden die Niveaus α, γ und δ angeregt, von denen dann die Übergänge zu den Grundzuständen erfolgen. Entsprechend dem Intensitätsverhältnis der D-Linien sind die Niveaus γ und δ zusammen doppelt so stark besetzt wie das Niveau α, wobei entsprechend der Stärke der Zeemanaufspaltungskomponenten wiederum die Niveaus γ und δ im Verhältnis 3 : 1 stehen. Durch Stoß zweiter Art werden nun die oberen Niveaus während ihrer Lebensdauer zum Teil in die benachbarten Zustände übergeführt (s. Fig. 2, in der nur die interessierenden Übergänge eingezeichnet sind). Bei D_1 besteht nur eine Möglichkeit, der Übergang von α nach β und wieder zurück, wobei eine Ausstrahlung von β aus links zirkulares Licht ergibt. Bei D_2, wo von vornherein die beiden Niveaus γ und δ angeregt sind, sind mehrere Möglichkeiten für Übergänge durch Stöße zweiter Art vorhanden. Wir wollen nur die Übergänge zu den unmittelbar benachbart liegenden Niveaus berücksichtigen und Sprünge zu den doppelt und mehrfach so weit entfernten Zuständen vernachlässigen, weil die Übergangswahrscheinlichkeit mit wachsender Unschärfe stark abnimmt. Es wirkt dann bei der D_2-Linie nur der Übergang von δ nach ε depolarisierend, dagegen nicht der Übergang nach γ. Übergänge vom γ-Niveau (zum δ-Niveau) stören die Polarisation überhaupt nicht. Und da die Besetzungszahlen der Niveaus δ und γ sich wie 1 : 3 verhalten, ist die Depolarisationswahrscheinlichkeit für die D_2-Linie gegenüber der D_1-Linie von vornherein auf $^1/_8$ reduziert.

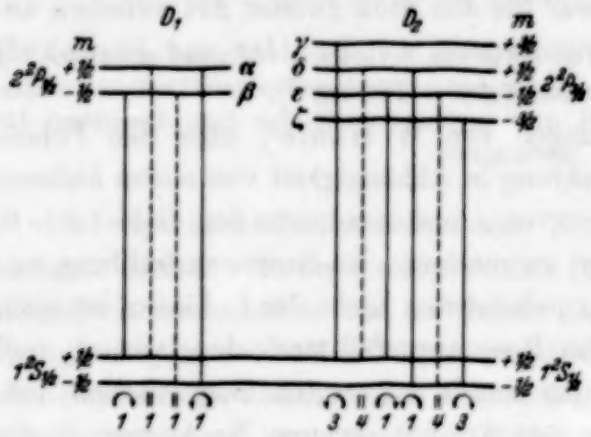


Fig. 1. Zeemanniveauschema für die D-Linien.

Zur Berechnung der Depolarisation betrachten wir zuerst die D_1-Linie allein. p und r sei die Zahl der angeregten Atome in den Zuständen α und β, a_1 sei die Wahrscheinlichkeit der Übergänge von α nach β und zurück. Dann können wir setzen

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = -a_1 p + a_1 r = -a_1 (p - r),$$

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}t} = \quad a_1 p - a_1 r = \quad a_1 (p - r).$$

Der Polarisationsgrad ist $\pi = (p - r)/(p + r)$ und daher ergibt sich durch Integration der Differentialgleichungen

$$\pi = e^{-2a_1 t}.$$

Für t haben wir die mittlere Lebensdauer der angeregten Zustände zu setzen $t = \tau = 1 \cdot 10^{-8}$ sec. Nun ist der Polarisationsgrad, wenn D_1 und D_2 zusammen eingestrahlt werden, wie es bei dem Versuch der Fall war, gegeben durch die Summe der Polarisationsgrade der einzelnen Linien mal ihrem Intensitätsgewicht:

$$\pi = \pi_1 J_1 + \pi_2 J_2 = \frac{\pi_1}{3} + \frac{2\pi_2}{3}.$$

Setzen wir $2a\tau/2{,}303 = b$ und berücksichtigen wir, daß bei der D_2-Linie von acht durch Stöße zweiter Art veranlaßten Übergängen nur ein einziger, nämlich der Übergang von δ nach ε depolarisierend wirkt, so erhalten wir

$$3\pi = 10^{-b_1} + 2 \cdot 10^{-\frac{b_2}{8}}. \tag{3}$$

Da für gleiches Magnetfeld H die Aufspaltung von D_2 ($g = 4/3$) doppelt so groß ist wie von D_1 ($g = 2/3$), so ist $b_2(H) = b_1(2H)$. Für große H ist daher b_2 klein gegen b_1, dazu kommt, daß im Exponenten $b_2/8$ steht, so daß π_2 für große Felder nahe Eins sein wird. Man kann daher zunächst b_1 für die beiden größten Felder (800 und 600 Gauß) aus $3\pi = 10^{-b_1} + 2$ berechnen. Damit hat man zugleich wegen der obigen Beziehung b_2 für die Feldstärken von 400 und 300 Gauß. Dies setzt man in die zweigliedrige Formel (3) ein und berechnet damit den Wert von b_1 für diese Felder. Dies gibt zugleich wieder den Wert für b_2 für die halben Feldstärken. Dieses Verfahren führt sukzessiv zur Bestimmung der b auch für die kleinsten Feldstärken.

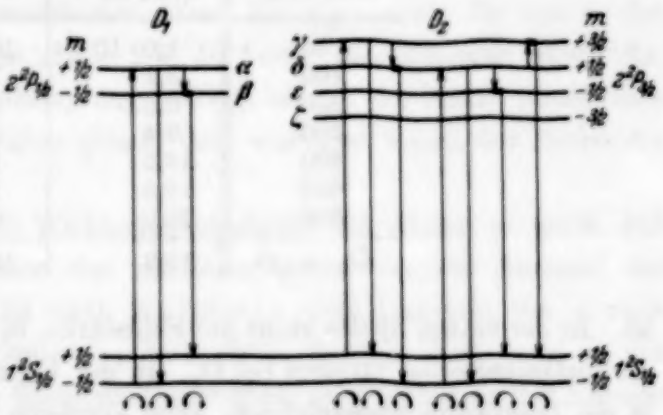


Fig. 2. Zeemanniveauschema der D-Linien zur Veranschaulichung der Übergänge bei Einstrahlung von links zirkular polarisiertem Licht und Störung der angeregten Niveaus durch Stöße.

Auf diese Weise läßt sich also das $q(\sigma)$ in der nächsten Nähe der Resonanzstelle angeben. Für größere $\Delta\nu$ als $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1} läßt sich aber q mit dieser Methode nicht verfolgen, da der Polarisationsgrad bei hohen Feldstärken einem Grenzwert zustrebt und man kleine Unterschiede des

Polarisationsgrades schlecht messen kann. Einen weiteren Punkt für $q(\sigma)$ bei verhältnismäßig großem $\Delta\nu$ erhält man aber, wenn man die Übertragung der Energie zwischen den 16,9 cm^{-1} auseinanderliegenden $2\,^2P$-Termen des Na betrachtet[1]). Ganz entsprechend wie die Fluoreszenzstrahlung durch Übergänge zwischen den benachbarten magnetisch aufgespaltenen Niveaus depolarisiert wird, wird bei der Einstrahlung einer D-Linie allein durch Stöße zweiter Art das angeregte P-Niveau in das benachbarte P-Niveau überführt, so daß im Fluoreszenzlicht beide D-Linien vorhanden sind. Dabei erhielt Lochte-Holtegreven bei einem Na-Druck von $2 \cdot 10^{-3}$ mm das Intensitätsverhältnis $D_2 : D_1 = 2 : 0{,}36$, wenn er D_2 allein einstrahlte. Zur Berechnung der Übertragungswahrscheinlichkeit a aus diesen Daten wird hier derselbe Ansatz wie oben gemacht.

a ist nach Definition die Zahl der Stöße zweiter Art, die ein Na-Atom in einer Sekunde erleidet; daraus läßt sich der Wirkungsquerschnitt q berechnen, der in Einheiten von πa_0^2, wo $a_0 = 0{,}53 \cdot 10^{-8}$ cm der Radius der ersten Bohrschen Bahn des Wasserstoffatoms ist, in der Tabelle eingetragen

Tabelle 1.

H in Gauß	$\Delta\nu$ in cm^{-1}	q
50	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^6$
100	3,1	7
200	6,3	4
300	9,4	2
400	12,5	1,3
600	18,8	1,0
800	25,0	0,86
$D_2 \rightarrow {}_1D$	16,9	$16 \cdot 10^3$

ist. In der ersten Spalte steht die Feldstärke, in der folgenden der Abstand der aufgespaltenen Niveaus bei D_1. In der Figur 3 sind die Werte für $q(\sigma)$ in ein Diagramm eingezeichnet. Zum Vergleich mit diesen experimentellen Ergebnissen ist dazu die theoretische Kurve für $q(\sigma)$ angegeben, die sich aus Gleichung (1) ergibt, wenn man für die D-Linien $\mu_1 = \mu_2 = 4\,e\,a_0$ annimmt[2]). Ferner ist links der theoretische Wert für q, wenn $\sigma = 0$ wird, der sich aus der Gleichung (2) ergibt, vermerkt.

Betrachtet man die aus dem Experiment erhaltenen Werte, so ist es auffallend, wie gut sich der Punkt, der sich aus der Überführung von D_2 in D_1 bzw. des $2\,^2P_{3/2}$- in das $2\,^2P_{1/2}$-Niveau ergibt, an die Punkte, die aus den Depolarisationsmessungen erhaltenen sind, anschließt, obwohl das σ

[1]) W. Lochte-Holtgreven, ZS. f. Phys. **47**, 362, 1928.
[2]) Siehe H. Kallmann u. F. London, l. c.

um den Faktor 10^3 verschieden ist. Man kann durch die Punkte eine Gerade legen, die zu der theoretischen Kurve parallel verläuft, und erhält also auch aus dem Experiment $q \cdot \sigma^{2/3} = \text{const}$ und zwâr bis zu einem viel kleineren σ als theoretisch zu erwarten wäre. Die theoretische Kurve müßte, um aus ihrem nach kleinerem σ ansteigendem Verlauf zu dem Wert q_{max} für $\sigma = 0$ zu gelangen, bei $\sigma = 1\ \text{cm}^{-1}$ unterhalb der Kurve $q \cdot \sigma^{2/3} = \text{const}$ bleiben. Die experimentelle Kurve steigt dagegen bis $\sigma \sim 10^{-3}\ \text{cm}^{-1}$ noch linear an, wobei aus dem Polarisationsgrad beim Felde $H = 0$ das q_{max} für exakte Resonanz zu etwa $25 \cdot 10^6 \pi a_0^2$ geschätzt werden kann (eine Berechnung in gleicher Weise wie bei den anderen Werten ist wegen der zusammenrückenden Niveaus bei kleinen Magnetfeldern nicht mehr angängig). Die aus den Depolarisationsmessungen gewonnene Kurve für q erreicht den Wert für q_{max} etwa für ein σ, das gerade der Halbwertsbreite $\Delta\nu = 2{,}3 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^{-1}$ der Niveaus entspricht, die durch die Strahlungsdämpfung bedingt ist (in der Figur durch einen Pfeil angedeutet). Das ist aber gerade das, was man wegen der Breite der Niveaus erwarten soll.

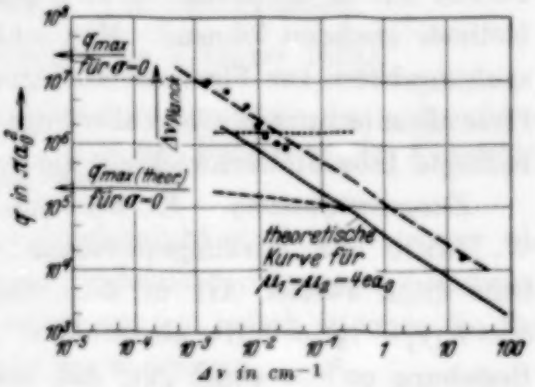


Fig. 3. Resonanzfunktion beim Stoß zweiter Art für die D-Linien.

Wird für kleine σ der Wirkungsquerschnitt der Atome so groß, daß der zugehörige Durchmesser den mittleren gaskinetischen Abstand der Atome überschreitet, so ist nach Kallmann und London das q nach Gleichung (2) als *untere* Grenze zu betrachten, denn es tritt dann zu der Energieübertragung durch Stöße noch eine ständige Dissipation der Energie über die mittleren Abstände der Atome hinweg dazu. Alle Atome des Gases sind dabei als miteinander gekoppelt anzusehen. Bei dem verwandten Dampfdruck $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ mm tritt diese Überschreitung des gaskinetischen Abstandes oberhalb $q = 1{,}5 \cdot 10^6 \pi a_0^2$ ein (in der Figur durch die gestrichelte Gerade parallel zur Abszissenachse angedeutet). Diese Vergrößerung der Energieübertragungswahrscheinlichkeit kompensiert in diesem Falle die Abnahme, die wegen der Temperaturbewegung der Atome erfolgen sollte.

Aus den vier von W. Hanle mitgeteilten Meßreihen ist nur die bei dem einen Dampfdruck von $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ mm gemachte zur Auswertung herangezogen. Bei noch höherem Dampfdruck erhält man in den hier verwendbaren Feldern von maximal etwa 1000 Gauß keine Sättigungspolarisation mehr.

Die Werte, die man für niedrigeren Dampfdruck erhält, die aber schon wegen der kleineren Depolarisationsgrade viel ungenauer sind, sind aber besonders wegen der Unsicherheit, mit der bei den verwandten tiefen Temperaturen im Resonanzgefäß der herrschende Dampfdruck angegeben werden kann, nicht verwendet.

Eine genauere Bestimmung des Wirkungsquerschnittes bei Stößen zweiter Art in der Nähe der Resonanzstelle nach der oben geschilderten Methode erscheint lohnend. Man müßte dabei wegen des einfachen Aufspaltungsbildes zur Fluoreszenzanregung nur die zirkular polarisierte D_1-Linie allein benutzten, wobei allerdings die durch die Trennung der D-Linien bedingte Intensitätsschwächung die Messungen erschweren würde.

Zusammenfassung. Es wird aus alten Polarisationsmessungen von W. Hanle der Wirkungsquerschnitt $q(\sigma)$ für die Energieübertragung beim Stoß zweiter Art in dem Gebiet sehr kleiner Resonanzschärfe $\sigma = h(\nu_1 - \nu_2) = h\,\Delta\nu$ abgeschätzt. Es zeigt sich, daß die theoretische Beziehung $q\sigma^{2/3} = \text{const}$ gilt, daß aber der Wirkungsquerschnitt bis zu viel kleinerem σ weiter ansteigt als theoretisch nach Kallmann und London zu erwarten wäre.

Jena, den 1. August 1933.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die Anregung der Neutronen in Beryllium.

Von **Gilberto Bernardini**, z. Z. in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 9. August 1933.)

Es wird mit einer Druckionisationskammer die Intensität der in Beryllium ausgelösten Neutronen in Abhängigkeit von der Reichweite der Polonium-α-Strahlen untersucht.

Das Problem der Anregungswahrscheinlichkeit der Neutronen als Funktion der Energie der einfallenden α-Teilchen ist bereits von verschiedenen Autoren auf verschiedene Weise studiert worden, jedoch stimmen die Ergebnisse der Forschungen miteinander nicht überein.

Rasetti[1]) einerseits und Curie und Joliot[2]) andererseits haben ihre Messungen nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Die verwendete Berylliumschicht war sehr dick im Verhältnis zur Reichweite der einfallenden (Po-) α-Strahlen, so daß im Be immer α-Strahlen von der Reichweite Null bis zu einer bestimmten maximalen Reichweite wirksam waren. Die erhaltene Anregungskurve ergab sich in beiden Versuchen als praktisch identisch. Unterhalb 1 cm Reichweite wurden keine Neutronen beobachtet. Mit steigender Anfangsreichweite der α-Strahlen nahm die Neutronenintensität zunächst monoton zu, ging dann durch einen Wendepunkt, um jenseits desselben wieder monoton anzusteigen. Dagegen haben erst Kirsch und Rieder[3]) mit der Wilsonmethode, sodann Kirsch und Slonek[4]) mit einem innen paraffinierten Geigerzähler mit einer im Verhältnis zur maximalen Reichweite wahrscheinlich[5]) dünnen Be-Schicht Kurven erhalten, welche bei der Neutronenanregung auf die Existenz verschiedener Resonanzgruppen schließen lassen.

Das Interesse für dieses Problem und die Verschiedenheit der erhaltenen Ergebnisse haben mich veranlaßt, neue Versuche mit einer Ionisationskammer durchzuführen, wobei ich eine dünne Be-Schicht (weniger als 3 mm

---

[1]) F. Rasetti, ZS. f. Phys. **78**, 165, 1932.
[2]) I. Curie u. F. Joliot, C. R. **194**, 876, 1932.
[3]) G. Kirsch u. F. Rieder, Wiener Akad. Anzeiger, 3. März 1932.
[4]) G. Kirsch u. W. Slonek, Naturwissensch. **21**, 62, 1933.
[5]) Kirsch und Slonek sprechen von einer dünnen Be-Schicht, geben aber die Dicke dieser Schicht nicht näher an.

Luftäquivalent) benutzte, so daß man direkt eine Kurve erhält, welche als Differentialkurve betrachtet werden darf. Eine solche Kurve gibt unmittelbar die Vorgänge des Anregungsprozesses bei der Neutronenanregung wieder und ist auch direkt mit den Ergebnissen von Kirsch und Mitarbeitern vergleichbar.

Die Ionisierungskammer war eine Druckkammer, die mit Methan von 17 Atm. Druck gefüllt war, so daß die sekundären Protonen gleichförmig im Inneren der Kammer ausgelöst wurden.

Das Be wurde als dünne und gleichförmige Schicht auf der Innenseite einer hohlen gläsernen, optisch bearbeiteten Halbkugel von 26 mm Radius durch Verdampfen niedergeschlagen. Die Methode des Aufdampfens bietet gewisse Schwierigkeiten wegen der relativ hohen Temperatur, bei der man arbeiten muß, und wegen der Verbindungen mit N_2 und O_2, die oberhalb 800° beim Be auftreten. Wenn man aber im hohen Vakuum arbeitet und als Restgas Wasserstoff benutzt, kann man doch auf diese Weise sehr gleichförmige und spiegelklare Oberflächen erhalten. Als α-Präparat diente ein kleines mit etwa 21 mg Po aktiviertes Scheibchen, das im Mittelpunkt der Halbkugel angeordnet war. Der genaue Mittelpunkt wurde optisch bestimmt durch Benutzung der Spiegelung der Berylliumschicht. Die Halbkugel, das Präparat und die Stützen desselben waren in einem evakuierbaren Glasgefäß eingebaut. Durch Einführung von CO_2 bei verschiedenem Druck konnte man nach Belieben die Reichweite der Partikel verändern, die auf das Be auffallen.

Der ganze Apparat wurde für die Messungen in einen an der oberen Seite der Ionisierungskammer ausgesparten Hohlraum eingeführt, so daß die Be-Schicht, die die Neutronen aussandte, sich im Zentrum der Kammer befand, wodurch eine möglichst günstige Ionisierungsstärke erzielt wurde.

Als äußere Elektrode diente ein Metallnetz, das parallel den Wänden der Kammer in etwa 1 cm Abstand von diesem verlief. Die innere Elektrode bildete ein zentraler Stab, von dem acht schraubenförmig gewundene Seitenstäbe ausgingen, die sich fast über den ganzen Raum ausbreiteten, der von der äußeren Elektrode begrenzt war. Man konnte ein relativ homogenes Feld zwischen den beiden Elektroden auf diese Weise erhalten, ohne daß die innere Elektrode eine zu große Kapazität hatte. Diese Kapazität betrug nur 75 cm, obwohl der Raum im Inneren des Netzes etwa 2000 cm^3 umfaßte.

Die innere Elektrode war mit einem Perucca-Elektrometer verbunden, dessen Empfindlichkeit $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ Volt pro Teilstrich war. Die Außenwand der Kammer war geerdet; es wurden immer die während 10 Minuten auf-

tretenden Aufladungen gemessen. Die natürliche Aktivität des Apparates war beim angewandten Druck 10 Ionen pro cm³/sec (bei Normaldruck war sie wegen der natürlichen Aktivität der Wände stärker). Unter der Wirkung der Neutronen, die von den α-Teilchen größter Reichweite ausgelöst wurden, stieg die Ionisation um 8 Ionen pro cm³/sec.

Jeder Punkt der Kurve wurde mehrmals gemessen und, um den Einfluß kleiner systematischer Abweichungen auszuschließen, die etwa von Schwankungen des Nulleffekts oder der Elektrometerempfindlichkeit des Kammerdrucks (welch letzterer stets auf 17,1 bis 17,5 Atm. gehalten wurde) abhingen, wurde die ganze Kurve viermal vollständig aufgenommen. Einzelne besonders wichtige Teile der Kurve wurden 7- bis 11 mal durchgemessen. Mehr konnte einstweilen nicht gemacht werden, weil die benutzte Be-Schicht sich zu oxydieren begann und die anderen verfügbaren Schichten von verschiedener Dicke waren. In Fig. 1 sind die auf diese Weise erlangten Resultate dargestellt.

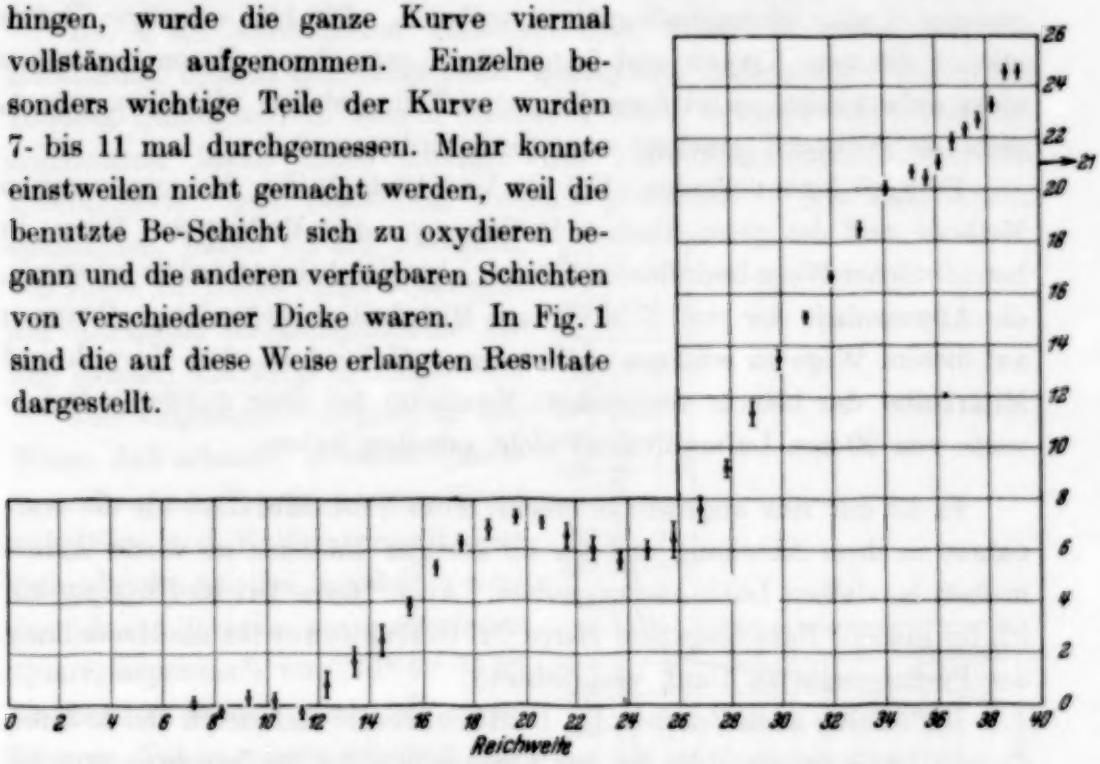


Fig. 1.

Als Abszisse sind die wirksamen Reichweiten der α-Teilchen in Millimeter Luftäquivalent aufgetragen, als Ordinaten die Mittelwerte der Ionisierung (in beliebiger Einheit).

Der mittlere Fehler ist in üblicher Weise aus den Messungen abgeleitet. Die Zahl derselben genügt manchmal nicht, um diesem Mittelwert eine große Genauigkeit beimessen zu können. Er kann bloß dazu dienen, ein Kriterium für die Größenordnung des tatsächlichen Fehlers zu liefern, aber die Gleichmäßigkeit der Kurvenpunkte ist eine derartige, daß man annehmen darf, die tatsächlichen Fehler seien nicht größer als die berechneten. Der Verlauf der Kurve im Gebiet von 34 mm α-Reichweite bis zu 0 mm

Reichweite kann durch die vorliegenden Messungen als gesichert betrachtet werden. Als weniger sicher muß der Kurventeil von 34 bis 39 mm Reichweite bezeichnet werden, so daß der daselbst gefundene Verlauf nicht unbedingt durch etwa vorhandene Resonanzgruppen gedeutet werden darf. Das Maximum liegt bei 19 mm und das Minimum bei 26 mm. Der qualitative Verlauf der Kurve steht in guter Übereinstimmung mit den Befunden von Rasetti und von Curie und Joliot. Daß bei diesen Forschern die Extremstellen bei etwas anderen Reichweiten auftreten, mag vielleicht daran liegen, daß dicke Berylliumschichten verwendet wurden und weniger günstige Untersuchungsbedingungen vorlagen. Die hier erhaltene Kurve scheint die von Kirsch und Mitarbeitern gefundenen Resonanzgruppen nicht aufzuweisen, es sei denn im ersten Teil, welcher, wie schon gesagt, nicht als genügend gesichert angesehen werden muß.

Es muß betont werden, daß die Verschiedenheiten der angewandten Methode und der geometrischen Bedingungen den Verlauf der Kurve in beträchtlicher Weise beeinflussen können; aber es scheint trotzdem schwierig, die Abwesenheit der von Kirsch und Mitarbeitern gefundenen Gruppen auf diesem Wege zu erklären. Besonders auffallend ist, daß Kirsch und Mitarbeiter das hier so ausgeprägte Maximum bei einer mittleren Reichweite von 20 mm Luftäquivalent nicht erhalten haben.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Frau Prof. Meitner für die Aufnahme in ihrer Abteilung und für ihr stetiges Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen. Auch Herrn Dr. K. Philipp bin ich für manche Ratschläge und Herrn Dr. O. Erbacher für die Herstellung des Po-Präparats zu Dank verpflichtet.

Ich möchte auch Fräulein Dr. D. Bocciarelli und Herrn Dr. L. Emo Capodilista für die Hilfe bei der Abscheidung der Be-Schichten und bei der Ausführung der Messungen danken.

Endlich sei dem Consiglio Nazionale delle Ricerche Dank gesagt, der mir durch Verleihung eines Stipendiums den Aufenthalt in Dahlem ermöglichte.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über das Brechungsvermögen von Quarzglas im kurzwelligen Ultrarot.

Von **C. Müller** und **A. Wetthauer** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. August 1933.)

Durch die wesentlichen Verbesserungen, welche in letzter Zeit die Herstellung optisch-spannungsfreien Quarzglases insbesondere durch die Heraeus-Quarzglas-Gesellschaft (Hanau a. Main) erfahren hat[1]), hat die anscheinend bisher nicht durchgeführte Feststellung seines ultraroten Brechungsvermögens besonderes Interesse gewonnen[2]). Um diese Lücke auszufüllen, haben wir auf Anregung von Herrn Dr. Leiss einige Messungen des ultraroten Brechungsindexes für den Bereich bis 2,6 μ durchgeführt.

Die Messungen erfolgten in der Weise, daß schmale, in einem Quarzmonochromator[3]) ausgegrenzte Spektralgebiete dem Kollimatorspalt eines Spiegelspektrometers zugeleitet wurden, das mit einem spannungsfreien Quarzglasprisma[4]) von 61° 59′ 55,3″ brechendem Winkel und mit einem linearen Vakuumthermoelement mit Quarzglasfenster nach Müller als okularem Meßgerät ausgerüstet war. Der Okularspalt des Monochromators diente gleichzeitig als Kollimatorspalt des Spiegelspektrometers. Die Breite

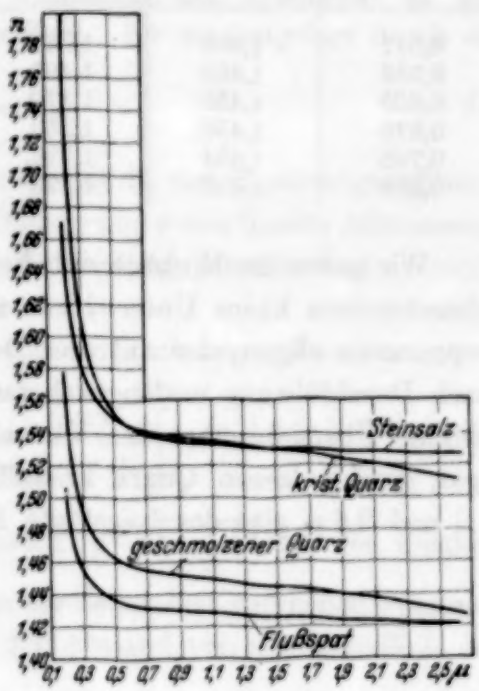


Fig. 1.

[1]) Vgl. O. Schönrock, Tätigkeitsbericht der Phys. Techn. Reichsanst. ZS. f. Instrkde. **52**, 216, 1932.

[2]) Bezüglich der Brechungsexponenten für das sichtbare Gebiet vgl. J. W. Gifford, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 193, 1910; L. W. Tilton u. A. Q. Tool, Bur. of Stand. Journ. of Res. **3**, 619, 1929.

[3]) Von Herrn C. Leiss freundlichst zur Verfügung gestellt.

[4]) Quarzglas der Heraeus-Quarzglasgesellschaft, Hanau a. Main, von der Firma B. Halle Nachf. geschliffen.

aller Spalte und die Breite des Thermofadens betrugen etwa 0,1 mm. Die Brennweite der Spektrometerspiegel war etwa 55 cm. Als Lichtquellen wurden benutzt: Eine Nitra-Wendeldrahtlampe mit aufgekittetem Quarzfenster nach Gehlhoff (Osram-Gesellschaft), ferner sichtbare und ultrarote Linien der Hg-Quarzlampe und der Na- und He-Leuchtröhren der Osram-Studiengesellschaft. Eine weitere systematische Eichung des Quarzmonochromators wurde in der Weise vorgenommen, daß das Spiegelspektrometer an Stelle des Quarzglasprismas mit einem Flußspatprisma bekannter Dispersion ausgerüstet wurde. Im sichtbaren Spektralgebiet wurden die thermoelektrischen Einstellungen durch unmittelbare Beobachtung der Einstellung bestätigt bzw. ergänzt.

Tabelle 1. Brechungsexponenten von geschmolzenem Quarz.

λ	n	λ	n	λ	n
0,511	1,462	1,028	1,450	2,010	1,438
0,552	1,460	1,196	1,448	2,145	1,436
0,605	1,458	1,370	1,446	2,270	1,434
0,675	1,456	1,560	1,444	2,390	1,432
0,765	1,454	1,722	1,442	2,500	1,430
0,886	1,452	1,870	1,440	2,595	1,428

Wir geben im Hinblick auf die Möglichkeit, daß verschiedene Quarzglasschmelzen kleine Unterschiede zeigen könnten, vorerst die Brechungsexponenten abgerundet auf drei Dezimalen und werden genauere Zahlen nach Durchführung umfangreicherer Versuchsreihen mitteilen. Eine graphische Übersicht über den Verlauf der Brechungsexponenten für Flußspat, geschmolzenen Quarz, kristallisierten Quarz und Steinsalz zwischen 0,2 und 2,6 μ gibt das beigefügte Kurvenblatt (Fig. 1).

Darstellung der Strömungsvorgänge von Gasen bei niedrigen Drucken mittels Reynoldsscher Zahlen.

Von **H. Ebert** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. August 1933.)

Es wird gezeigt, daß sich die Strömungsvorgänge von Gasen bei niedrigen Drucken besonders anschaulich darstellen lassen, wenn die Reynoldssche Zahl und die Widerstandszahl, wie sie in der Hydrodynamik üblich sind, als Koordinaten genommen werden. Ein zwangsläufiger Übergang der Vorgänge bei höheren Drucken und unter Vakuum ist dadurch gegeben. Damit ist ein Gebiet der Reynoldsschen Zahlen von 10^{-5} bis 10^{+5} überbrückt.

In der Hydrodynamik haben die Ähnlichkeitsbetrachtungen den Fortschritt in der Erkenntnis der Strömungsvorgänge sehr gefördert. Eine wichtige Rolle hierbei spielt das vom Entdecker des Ähnlichkeitsgesetzes, Osborne Reynolds[1]), eingeführte Verhältnis der Trägheits- zu den Zähigkeitskräften: die Reynoldssche Zahl. Sie ist festgelegt durch die Gleichung

$$\frac{r \cdot w}{\nu} = \Re_r. \tag{1}$$

Es bedeutet w die mittlere Geschwindigkeit in der Strömungsrichtung, ν das Verhältnis η/ϱ (Zähigkeit durch Dichte) und r eine lineare Abmessung, für die im folgenden der Radius der Rohrleitung gewählt wird; ν heißt die kinematische Zähigkeit.

Für die Strömungsvorgänge von Gasen bei niedrigen Drucken setzen wir[2])

$$\overline{V} = \frac{V \cdot p}{p_1 - p_2} = \frac{2\pi p}{p_1 - p_2} \int_0^r w' \cdot x \cdot \mathrm{d}x. \tag{2}$$

$p_1 - p_2$ ist die treibende Druckdifferenz, $p = \frac{p_1 + p_2}{2}$ ist der mittlere statische Druck, V das beim Druck p in der Zeiteinheit strömende Volumen, r der Radius der Rohrleitung und x der Abstand von der Mittellinie des Rohres.

Für die Poisseuillesche Strömung ergibt sich mit der bekannten Beziehung

$$w' = \frac{p_1 - p_2}{4 \cdot \eta \cdot l} (r^2 - x^2) \tag{3}$$

aus (2)

$$\overline{V} = \frac{\pi}{8 \cdot \eta} \cdot \frac{r^4}{l} \cdot p, \tag{4}$$

[1]) O. Reynolds, Phil. Trans. **174**, 935, 1884.

[2]) H. Ebert, Phys. ZS. **33**, 145, 453, 1932; siehe dort weitere Literaturangaben.

l ist die Länge der Rohrleitung. Die Gleichungen (3) und (4) gelten für Gase und Rohrleitungen üblicher Abmessungen im Druckbereich von etwa einer bis etwa einige tausendstel Atmosphären. Dann folgt ein Übergangsgebiet, das theoretisch noch nicht abschließend erfaßt ist.

Ist aber die freie Weglänge der Moleküle gegenüber den Abmessungen der Rohrleitung sehr groß, so bildet sich die molekulare Strömung aus. Man nimmt an, daß die die Wand treffenden Moleküle ihre ursprüngliche Geschwindigkeit vollständig aufgeben — die Wand ist „absolut rauh" — und von der Wand mit einer Geschwindigkeit wieder fortgehen, die der Wandtemperatur entspricht, in einer vom Einfallswinkel unabhängigen Richtung — die Wand wirft diffus zurück. Knudsen hat diesen Fall theoretisch ausführlich behandelt. Aus seinen Überlegungen läßt sich für unsere Darstellungsart die Gleichung ableiten:

$$\overline{V} = \frac{4}{3}\frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\varrho_1}} \cdot \frac{r^3}{l}. \tag{5}$$

ϱ_1 ist die Dichte des Gases beim Druck 1 Mikrobar (= 1 dyn/cm²).

Bisher wurden diese Vorgänge graphisch dargestellt, indem $\log p$ die Abszisse und die Größe $\overline{V}$ die Ordinate war. Es ist dann nicht möglich, diese Vorgänge mit den in der Hydrodynamik sonst üblichen zu vergleichen. Ein solcher Vergleich aber könnte in anschaulicher Weise die Zusammenhänge dartun. Deshalb soll im folgenden kurz die Art der graphischen Darstellung nach hydrodynamischem Vorbild wiedergegeben werden.

Abszisse ist $\log \Re_r$ [siehe Gleichung (1)], Ordinate $\log \lambda_r$; λ_r ist die Widerstandszahl, welche sich aus der Gleichung berechnet:

$$\lambda_r = \frac{p_1 - p_2}{l} \cdot \frac{2r}{\varrho w^2}. \tag{6}$$

Für die Poisseuillesche Strömung gilt dann

$$\lambda_r = \frac{16}{\Re_r} \tag{7}$$

und für die molekulare Strömung

$$\lambda_r = \frac{3}{2} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{1}{w} \cdot \frac{1}{\sqrt{\varrho_1}}. \tag{8}$$

Die Kurven zeigt Fig. 1.

Man sieht, wie sich die experimentelle Kurve von der für die laminare Strömung ablöst, um bei sehr niedrigen Reynoldsschen Zahlen in die für die molekulare Strömung errechnete Kurve einzumünden.

Dieses Zwischengebiet — der Übergang also aus der laminaren zur molekularen Strömung — ist bisher durch eine Interpolationsformel mit zwei Konstanten dargestellt; diese Konstanten lassen sich in Zusammenhang bringen mit dem Auftreten von Grenzschichten[1]).

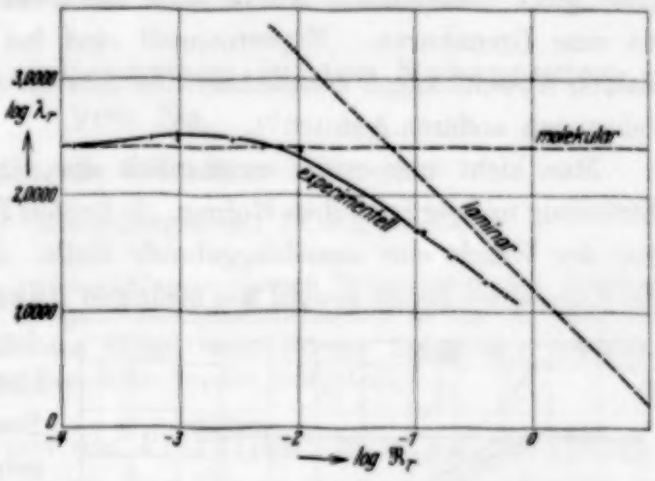


Fig. 1.
Widerstandszahl für Strömung bei niedrigem Druck in Abhängigkeit von der Reynoldsschen Zahl.

Bei der Betrachtung dieser Vorgänge tauchen noch andere Punkte auf, die auf Grund der bisher vorliegenden Versuche noch nicht abschließend beantwortet werden können. Es ist z. B. die Frage nach der Gestaltung der Vorgänge zu klären, wenn der Partialdruck des strömenden Gases gleich dem Totaldruck im Versuchsraum ist. Bei den für diese Darstellung benutzten Versuchsreihen[2]) war außer dem Partialdruck der Luft noch der Dampfdruck des Quecksilbers bei Zimmertemperatur vorhanden. Aber auch unter diesen Umständen verlaufen die Strömungsvorgänge im Sinne der Theorie.

Die Widerstandszahl für die molekulare Strömung hängt von dem Produkt $w \cdot \sqrt{\varrho_1}$ ab. Ist dieses für alle vorkommenden Fälle (Änderung der Rohrabmessungen, Wechsel im Versuchsgas) konstant — die Versuche deuten das an, lassen aber keine endgültige Entscheidung zu —, so muß es für die molekulare Strömung nur eine einzige Kurve ergeben. Die mittlere Geschwindigkeit ist dann unabhängig von den Abmessungen der Leitung und nur bedingt durch die Natur des Versuchsgases.

Es ist

$$w = \frac{6{,}25 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{\varrho_1}}. \tag{9}$$

So sehen wir, daß diese Darstellung unmittelbar neue Fragen aufgibt und deren abschließende Beantwortung für die Vorgänge interessante Folgerungen in Aussicht stellt.

---

[1]) H. Ebert, a. a. O. S. 151.
[2]) H. Ebert, a. a. O. S. 149.

Weiter aber können wir die Eingliederung der Vorgänge bei höheren und niedrigen Drucken nunmehr leicht geben (siehe Fig. 2). Dabei wird das Gebiet der Reynoldsschen Zahlen zwischen 10^{-5} und 10^{+5} erfaßt. Die mit „glatt" bezeichnete Kurve stellt die Blasiussche Formel[1]) dar; sie ist eine Grenzkurve. Experimentell sind bei höheren Reynoldsschen Zahlen Abweichungen vorhanden. Die Kurven „rauh" stammen aus Beobachtungen anderer Autoren[2]).

Man sieht hier recht anschaulich die Ähnlichkeit der molekularen Strömung mit der in rauhen Rohren. In beiden Fällen spielt die Beschaffenheit der Wände eine ausschlaggebende Rolle. In beiden Fällen verlaufen die Kurven bei hohen sowohl wie niedrigen Reynoldsschen Zahlen parallel der Abszissenachse; die Widerstandszahl, bedingt durch die Beschaffenheit der Wandungen, ist hier wie dort eine Konstante.

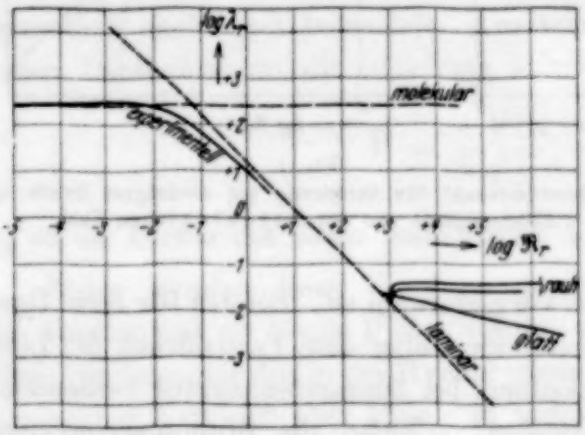


Fig. 2.
Strömungsverhältnisse für Reynoldssche Zahlen zwischen 10^{-5} und 10^{+5}.

Die Verschiedenheit im Übergang der laminaren Strömung zu der molekularen oder zu der in rauhen Rohren kann zur Zeit noch nicht erklärt werden, doch liegt es nahe, hierfür, soweit die Verhältnisse bei niedrigen Drucken in Frage kommen, die Erscheinung der Gleitung (zurückzuführen auf die nicht volumenbeständige Strömung, die ein Durchschlüpfen veranlaßt) verantwortlich zu machen.

Ein Unterschied der Strömungsvorgänge bei hohen und niedrigen Reynoldsschen Zahlen liegt in dem hier betrachteten Falle insofern vor, als bei den hohen Reynoldsschen Zahlen die kinematische Zähigkeit konstant ist, die Geschwindigkeit aber sich ändert. Bei der molekularen Strömung ändert sich umgekehrt die kinematische Zähigkeit, während die mittlere Geschwindigkeit konstant bleibt[3]).

Aus all diesen Überlegungen geht die Fruchtbarkeit dieser Darstellungsart der Strömungsvorgänge auch unter niedrigen Drucken deutlich hervor.

[1]) H. Blasius, Forschungsarbeiten d. Ver. d. Ing., Heft 131, 1913.
[2]) Siehe L. Prandtl, ZS. d. Ver. d. Ing. **77**, 105, 1933.
[3]) Herrn S. Erk bin ich für das entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien von Na.

Von **L. S. Ornstein** und **J. Key** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1933.)

Mittels Emissionsmessungen am Lichtbogen, dessen Temperatur aus Banden bestimmt wird, sind einige Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien von Na bestimmt. Dabei werden Bogen verschiedener Temperatur benutzt. Einige vorläufige Resultate werden mitgeteilt.

Trumpy[1]) und Filippov und Prokofjew[2]) haben aus Absorptions- und Dispersionsmessungen die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten in der Hauptserie von Na bestimmt; ihre Methode ist schwer auf Fälle der Nebenserie auszudehnen. Wir haben versucht, mit Hilfe von photographischen Emissionsmessungen an einem Lichtbogen die Übergangswahrscheinlichkeiten in der scharfen und diffusen Nebenserie zu bestimmen.

Die Intensität einer Spektrallinie, die einem Übergang von einem n-nach einem m-Niveau entspricht, ist proportional

$$A_m^n \, g_n \, e^{-\frac{E_n - E_m}{kT}} (E_n - E_m),$$

wobei A_m^n die Übergangswahrscheinlichkeit, E die Energien der Niveaus, g das statistische Gewicht des oberen Niveaus bedeuten. Aus dem Intensitätsverhältnis von zwei Linien kann man also das Verhältnis der betreffenden $A_m^n \, g_n$ finden, wenn die Boltzmanntemperatur bekannt ist. Indem man dasselbe Intensitätsverhältnis in Bogen verschiedener Temperatur bestimmt, erlangt man eine Kontrolle.

Die verschiedenen Temperaturen haben wir mittels eines Wechselstrombogens erhalten[3]).

Mit Hilfe einer vor dem Bogen aufgestellten, mit Öffnungen versehenen drehenden Scheibe, die an einem Synchronmotor befestigt ist, welcher mit

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925; **42**, 372, 1927; **44**, 575, 1927.
[2]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **56**, 458, 1929.
[3]) L. S. Ornstein, D. Vermeulen, H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 764, 1931.

derselben Wechselspannung wie der Bogen getrieben wird, war es insbesondere möglich, verschiedene Phasen aus dem Bogen auszuwählen. Die Öffnungen in der Scheibe waren so angeordnet, daß $^1/_{60}$ der ganzen Phase herausgenommen wurde.

Der Bogen (B) wurde mittels einer Linse L_1 scharf auf die Scheibe und nachher mittels einer Linse L_2 auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet. Während der Aufnahme wurde so gut wie möglich dafür gesorgt, daß die Mitte des Bogens auf dem Spalt abgebildet war. Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden dann bei der Temperatur in der Mitte des Bogens bestimmt.

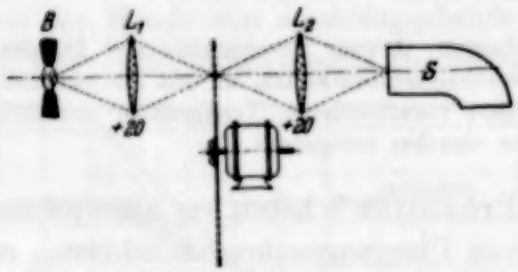


Fig. 1.

Die Schwärzungsmarken sind mit einer Normal-Bandlampe aufgenommen, in welcher der Zusammenhang zwischen Stromstärke und Farbtemperatur pyrometrisch nach der üblichen Methode gemessen war. Dazu wurde an Stelle des Bogens die Normallampe in dieselbe Anordnung gebracht, während sich auch die Scheibe fortwährend drehte. Die Umstände sind dann in beiden Fällen genau einander gleich. Hätte ein Intermittenzeffekt Einfluß auf die Schwärzungskurven, so würde er in dieser Weise eliminiert, da die Schwärzungsmarken mit derselben Intermittenz aufgenommen sind. Nur die Methode der Stromstärkenvariation ist hier geeignet, verschiedene Energien auf den Spalt des Spektrographen zu erhalten, weil die Methode der Spaltbreitenvariation hier nicht benutzt werden kann; denn ein breiterer Spalt würde etwas länger Licht empfangen. Um die Na-Linien zu erhalten, haben wir einen Kohlebogen mit NaCl gefüllt benutzt. Um zu kontrollieren, ob Selbstabsorption vorlag, haben wir in erster Linie das Verhältnis einiger Na-Dublette gemessen für den Fall, daß die Stromstärke den maximalen Wert hat. Die effektive Stromstärke war dabei 5 Amp. Wir fanden das von der Summenregel theoretisch geforderte Intensitätsverhältnis 2 : 1. In der diffusen Nebenserie war es notwendig, die Oberflächenintensität der Spektrallinien zu nehmen, weil die Halbwertbreiten der Komponenten der Dublette in dieser Serie nicht identisch sind. Die stärkste Linie ist breiter. In der scharfen Nebenserie war das Resultat aus Oberflächen- und Spitzenintensität der Linien dasselbe.

Aus diesen Resultaten geht genügend hervor, daß in unserem Bogen, in der scharfen und diffusen Nebenserie, Selbstabsorption nicht vorhanden war, wo sie schon in der Hauptserie nicht existierte. Mit derselben An-

ordnung sind auch die Temperaturen nach der von Ornstein und Brinkman[1]) angegebenen Methode bestimmt, wobei die Köpfe der CN-Bande (λ 3884) benutzt wurden. Die Temperaturen in den verschiedenen Teilen der Phase liegen zwischen 4000 und 6700° K.

Wir haben die Intensitätsverhältnisse im Na-Spektrum bei den Temperaturen 5360 und 4260° K gemessen, wobei die Übergänge von $3\,S$, $5\,d$ und $6\,d$ nach $2\,p$ untersucht wurden. Es ergab sich aus Messungen bei 5360° K:

$$\frac{A_{2p}^{3s}\, g_{3s}}{A_{2p}^{5d}\, g_{5d}} = 0{,}089 \quad \text{und} \quad 0{,}073 \text{ bei } 4260^0 \text{ K}.$$

Mittelwert 0,081 mit einer Abweichung von 10%.

Weiter haben wir gemessen $\frac{A_{2p}^{5d}\, g_{5d}}{A_{2p}^{6d}\, g_{6d}}$ und fanden dabei die beiden Temperaturen bzw. 3,27 und 3,10, im Mittel 3,18 mit der Abweichung 3%.

Für die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten findet man, wenn man $A_{2p}^{5d}\, g_{5d} = 100$ setzt, aus unseren Mittelwerten:

$$A_{2p}^{5d}\, g_{5d} = 100, \quad A_{2p}^{6d}\, g_{6d} = 31{,}4, \quad A_{2p}^{3s}\, g_{3s} = 8{,}1.$$

Benutzt man die mit ν^4 korrigierten Intensitäten, also

$$\frac{J}{\nu^4} \sim a_m^n\, g_n\, e^{-\frac{E_n - E_m}{kT}},$$

so findet man:

$$a_{2p}^{5d}\, g_{5d} = 100, \quad a_{2p}^{6d}\, g_{6d} = 25{,}7, \quad a_{2p}^{3s}\, g_{3s} = 15{,}1.$$

---

[1]) L. S. Ornstein u. H. Brinkman, Proc. Amsterdam **34**, 498, 1931.

Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution.

1. Die primären Alkohole, Nitrobenzol und Metakresol.

Von **B. Cabrera** und **H. Fahlenbrach** in Madrid.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1933.)

1. Die klassische Langevinsche Theorie des Diamagnetismus errechnet für die Atomsuszeptibilität die Formel:

$$\chi_a = -\frac{e^2 R^2}{6m} A \cdot \nu. \tag{1}$$

χ_a = Atomsuszeptibilität, e = Ladung, m = Masse des Elektrons, R = mittlerer Kernabstand aller Bahnelektronen, A = Avogadrosche Zahl, ν = Ordnungszahl des Elementes im periodischen System. Dem Wesen des Diamagnetismus als Induktionserscheinung des äußeren Feldes auf die Elektronenbahnen entsprechend ist keine Änderung durch die Temperatur zu erwarten.

Zu einem sehr ähnlichen Resultat sind die modernen Theorien gelangt. Van Vleck[1]) mit der Matrizenmechanik und Bitter[2]) mit der Schrödingerschen Wellenmechanik erhielten eine unter sich gleiche Formel:

$$\chi = \frac{2}{3} \sum_k \frac{|M_{0k}|^2}{E_k - E_0} - \frac{e^2}{6mc^2} \sum \overline{r^2}. \tag{2}$$

M_{0k} = Magnetisches Moment beim Übergang vom 0-ten zum k-ten Energiezustand, E_0, E_k die den Zuständen zukommenden Energien. Der zweite Bestandteil, der groß gegen den ersten ist, entspricht dem Langevinschen Ausdruck, läßt sich also als Larmorpräzession deuten. Den ersten Bestandteil könnte man als quasiparamagnetisch (weil positiv) auffassen. Sämtliche erwähnten Theorien basieren auf der Annahme, daß die betrachteten Atome in ihrer magnetischen Wirkung frei sind.

2. Das Problem der Kopplung oder Wechselwirkung spielt dagegen heute im Magnetismus eine entscheidende Rolle[3]). Ferromagnetismus und Paramagnetismus sind durch bestimmte Kopplungen der Spin- und Bahnmomente bedingt oder sehr stark beeinflußbar. Auch auf diamagnetischem Gebiet scheint

---

[1]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **31**, 587, 1928.
[2]) F. Bitter, Phys. ZS. **30**, 497, 1929.
[3]) O. v. Auwers, Ann. d. Phys. **17**, 83ff., 1933.

ein Studium der Wechselwirkungen unentbehrlich. Auf Verschiedenheit in der Wechselwirkung könnten die sprunghaften Änderungen der Suszeptibilität am Schmelzpunkt oder auch gefundene Temperaturabhängigkeiten hinweisen.

In den Flüssigkeiten und festen Körpern ist es nicht möglich, die von der Theorie geforderte freie Beweglichkeit anzunehmen, es bieten sich daher auch einer Interpretation als Larmorpräzession Schwierigkeiten. Auf der anderen Seite kann die molekulare Suszeptibilität in den einfachsten Fällen als Summe der Atomsuszeptibilitäten angesehen werden. Wenn man diese Atomkonstanten zur Errechnung der Atomradien verwendet, erhält man Werte, die in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Herkunft sind, was indirekt für die Gültigkeit der Formeln (1) und (2) zeugt. Die Bedenken gegen eine freie Beweglichkeit erscheinen daher nicht sehr stark. Man weiß weiter, daß chemische Bindungen nur die äußere Zone des Atoms stören, die aber zum Diamagnetismus am meisten beiträgt. Auf diese Weise könnte man erklären, daß das Gesetz der Additivität nicht streng exakt ist; man versteht die Einführung der Konstanten λ im Pascalschen Gesetz und auch den Sprung von λ bei der Kristallisation.

3. An experimentellen thermischen Untersuchungen des Diamagnetismus sind erwähnenswert die schon vor Aufstellung der Langevinschen Theorie unternommenen Untersuchungen Curies. Er fand mit wenigen Ausnahmen den Diamagnetismus temperaturunabhängig. In diesem Zusammenhang müssen weiter die Resultate der Hondaschen Schule Erwähnung finden. Sie konnte die Zahl der bekannten Ausnahmen vergrößern. Das Problem der thermomagnetischen Untersuchung diamagnetischer Stoffe gewann erst kürzlich wieder an Bedeutung, da Mathur[1]) zu zeigen glaubte, daß die Suszeptibilität der aromatischen Flüssigkeiten sehr stark mit der Temperatur zunimmt. Aliphate sollen temperaturunabhängig sein. Bisher hatte man nur für Wasser mit der nötigen Genauigkeit der Apparatur eine Temperaturabhängigkeit im Sinne einer Abnahme der Suszeptibilität mit steigender Temperatur ermitteln können[2]). Wasser ist die einzige Flüssigkeit, die man bis heute mit der nötigen Genauigkeit thermomagnetisch untersucht hat. Man nahm bis vor kurzem noch allgemein an, daß die Sonderstellung des Wassers, die ihm in anderen physikalischen Konstanten (Dichte usw.) zukommt, sich auch in der magnetischen Suszeptibilität erwies.

An thermomagnetischen Untersuchungen von Flüssigkeiten liegen ferner noch vor: Die ausgedehnten Beobachtungen Ishiwaras[3]) und Oxleys[4]) und Beobachtungen H. Fahlenbrachs[5]). Ishiwara und Oxley fanden innerhalb ihrer Genauigkeitsgrenze, abgesehen von Unregelmäßigkeiten am Schmelzpunkt, keinerlei Änderungen der Suszeptibilität. Fahlenbrach fand für Äthylalkohol und Aceton mit wachsender Temperatur Suszeptibilitätsabnahme. Neuerdings sind noch von G. F. Boeker[6]) einige organische Flüssigkeiten thermomagnetisch untersucht worden. Das Ergebnis ist, daß die Suszeptibilität eine geringe, in die Fehlerbreite der Apparatur fallende Temperaturveränderlichkeit zeigt. Zu ähnlichen Resultaten gelangten S. R. Rao und

[1]) R. N. Mathur, Ind. Journ. Phys. **15**, 207ff., 1931.
[2]) B. Cabrera u. A. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933; An. d. Soc. Exp. Fis. Quim. **31**, 402, 1933.
[3]) T. Ishiwara, Sc. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. **3**, 306, 1914.
[4]) A. E. Oxley, Phil. Trans. **214**, 109ff., 1914.
[5]) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 270, 1932; **14**, 521, 1932.
[6]) G. F. Boeker, Phys. Rev. **43**, 756, 1933.

G. Sivaramaknishan[1]) aus unveröffentlichten Ergebnissen N. Iyers. Sie alle geben einen guten ersten Überblick, nur wenige von ihnen können den Anspruch erheben, kleinere Temperaturabhängigkeiten (kleiner, vielleicht auch gleich der des Wassers) einwandfrei zu ermitteln.

Um nicht in eventuell unnötige Verwicklungen zu geraten, schien es daher wünschenswert, die Temperaturabhängigkeit organischer Stoffe mit der gleichen Genauigkeit, wie sie heute bei den Untersuchungen für Wasser erreicht ist, zu bestimmen. Wir erhofften ferner von unseren Beobachtungen Aufdeckungen günstiger liegender Parallelerscheinungen zu der von Wasser und dadurch Aufschlüsse über die bis jetzt noch ungeklärte Temperaturabhängigkeit der Wassersuszeptibilität.

4. Wir nahmen ferner neue magnetische Untersuchungen an den Schmelzpunkten vor. Systematisch wurden wir schon durch unser Wasserresultat darauf geführt. Oxley[2]) und andere nach ihm konnten zeigen, daß sich die Suszeptibilität am Schmelzpunkt sehr stark ändert. Auch hier soll ein Unterschied in der Quantität zwischen Aliphaten und Aromaten bestehen. Gerade für unser Wissen vom Aufbau der Materie scheinen solche Untersuchungen Bedeutung zu haben.

Zur Untersuchung gelangte ferner die Frage nach dem Pascalschen Gesetz der Additivität des Diamagnetismus. Das Experiment hat hier noch eine fruchtbare Aufgabe. Um von einfachsten Fällen auszugehen, wählten wir die Reihe der primären Alkohole: $CH_3—CH_2—CH_2 \ldots CH_2OH$, bei der ihrer Struktur nach jeder Alkohol aus dem vorhergehenden durch Zwischenschaltung eines CH_2 entstehenden gedacht werden kann. Bei Gültigkeit des Pascalschen Additionsgesetzes muß sich für die molekularen Suszeptibilitäten in Abhängigkeit von der Anzahl der CH_2 eine Gerade ergeben, aus deren Konstanten man auf die Werte der Suszeptibilitäten der einzelnen Atome (C, H, O) schließen kann.

5. Die benutzte Apparatur hat als Prinzip die Bestimmung der ponderomotorischen Kraft eines inhomogenen Magnetfeldes auf die zu untersuchende Substanz. Über Einzelheiten der Apparatur und Verbesserungen gegenüber den auf dem gleichen Prinzip fußenden Ausführungen ist in unseren früheren gemeinsamen Mitteilungen[3]) zur Genüge berichtet worden, so daß wir uns Wiederholungen ersparen können. Wir glauben, daß die alte Curiesche Methode in ihrer heutigen Form für Messungen, wie z B. die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit, wo während der ganzen

[1]) S. R. Rao u. G. Sivaramaknishnan, Ind. Journ. Phys. **6**, 527, 1932.
[2]) A. E. Oxley, Phil. Trans. **214**, 109ff., 1914.
[3]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933; An. d. Soc. Esp. Fis. Quim. **31**, 401, 1933.

Untersuchungsreihe die Probe an der gleichen Stelle des Magnetfeldes gehalten werden kann, also keine mit einer Eichung verbundene Auswechselung der Probe notwendig ist, noch heute mit den besten Methoden Schritt halten kann. Dorfman und Kikoin[1]) haben kürzlich versucht, die Curiesche Torsionswage weiter zu verbessern, indem sie ihr eine größere Stabilität zu geben suchten. Ihre bei den angegebenen Absolutwerten erreichte Genauigkeit ist ungefähr gleich der unserigen. Für die Messung der Absolutwerte ist der Genauigkeit schon früher eine Schranke gesetzt, da man mit einer anderen Substanz (meist Wasser) zu eichen hat und es nicht möglich ist, die Füllungen mit Eichungs- und Untersuchungsflüssigkeiten genau an die gleichen Stellen des Feldes zu bringen. Die Notwendigkeit, beide Flüssigkeiten möglichst an der gleichen Stelle des Magnetfeldes zu untersuchen, bedingte, daß wir uns ein und desselben Gläschens bedienen mußten. Damit war verbunden, da wir die Gläschen nicht zuschmelzen konnten, daß wir die Absolutwerte nicht wie die Temperaturabhängigkeit im Vakuum, sondern in einer Gasatmosphäre ermitteln mußten. Wir wählten Luft (Suszeptibilität $K = \frac{340 \cdot b}{T^2} \cdot 10^{-7}$) ($b$ = Barometerstand)[2]). Außerdem mußten wir darauf bedacht sein, dem Gläschen immer eine genau senkrechte Lage zu geben. Wir erreichten das durch Verkittung der beweglichen Stellen des Gehänges. Da wir mit unserem Magneten nicht Sättigung erreichten, hatten wir uns zudem noch vor einer anderen Fehlerquelle zu schützen. Durch verschiedenes Ein- und Ausschalten würden wir bei gleichem Magnetisierungsstrom verschiedene Felder erhalten. Es war daher auch für die Ermittlung der Absolutwerte unerläßlich, das Magnetfeld während der ganzen Dauer einer Bestimmung, während der Auswechslung und Neufüllung des Gläschens und der nötigen Wägungen eingeschaltet zu lassen. Es ist klar, daß wir so die Absolutwerte mit der allergrößten Sorgfalt nur bis auf mehrere Promille genau ermitteln konnten, wohingegen die Temperaturabhängigkeit bis zu ein Promille genau zu bestimmen war.

6. Der Temperaturbereich, der bei Bedarf von etwa -50 bis 140^0 C reichte, konnte erzeugt werden für höhere Temperaturen durch einen elektrischen Ofen, für Temperaturen unter 0^0 C durch eine Durchströmungsmethode, indem wir durch Kältebäder (Eis, Eis-Kochsalz und Kohlen-

[1]) J. Dorfman u. K. Kikoin, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **3**, 421ff., 1933.
[2]) Die Formel läßt sich bei Verwendung der O- und N-Suszeptibilitäten leicht errechnen.

säureschnee-Alkohol) gekühlten Alkohol durch den die Probe umgebenden Mantel schickten.

Die experimentelle Schwierigkeit lag in der Erreichung von genügend langer Temperaturkonstanz (besonders bei Flüssigkeiten mit großer spezifischer Wärme) für die durch Kohlensäureschnee-Alkohol gewonnenen Temperaturen. Wir erreichten sie durch immer neue Zufuhr von CO_2-Schnee und durch Mitinbetriebnahme des elektrischen Ofens. Die Abnahme der Kälte des Bades, bedingt durch die Wärmezufuhr der durchströmenden Flüssigkeit, kompensierten wir durch entsprechende Abnahme des elektrischen Stromes der Heizung. Da wir die Flüssigkeit zur thermischen Untersuchung in Gläschen einschmolzen, hatten wir noch den Vorteil, die Substanz bei Temperaturen oberhalb des bei Atmosphärendruck liegenden Siedepunktes im flüssigen Zustand zu untersuchen, was sich in vielen Fällen sehr fruchtbringend erwies.

Die thermische Ausdehnung, die bei unserer Versuchsanordnung leicht Fehler hervorbringen kann, indem sie Substanzteile in ein sehr verschiedenes Feld treibt, spielt wegen des stärkeren Ausdehnungskoeffizienten bei den organischen Flüssigkeiten noch eine größere Rolle als bei Wasser. Wir konnten sicher sein, daß diese Fehlerquelle unsere Ergebnisse nicht beeinflußt, weil wir für Äthylalkohol mit 1 bis 2 mm verkürztem und verlängertem Aufhängefaden das gleiche Resultat erhielten. Für die anderen Substanzen verwandten wir genau die gleichen Dimensionen wie für Äthylalkohol. Da die Ausdehnungskoeffizienten ungefähr gleich dem des Äthylalkohols sind, hatten wir die Gewähr, frei von Störungen durch thermische Ausdehnung zu sein.

7. Die auf die Probe wirkende ponderomotorische Kraft des Magnetfeldes läßt sich schreiben:

$$K = \varkappa \int H \cdot \frac{\mathrm{d}\,H}{\mathrm{d}\,x} \cdot \mathrm{d}\,v, \tag{3}$$

und da in unserem Falle noch der Magnetismus von Luft und Glas zu berücksichtigen ist:

$$K_1 = (\varkappa - \varkappa_L) \int H \cdot \frac{\mathrm{d}\,H}{\mathrm{d}\,x}\,\mathrm{d}\,v + (\varkappa_{\mathrm{Gl.}} - \varkappa_L) \int H \cdot \frac{\mathrm{d}\,H}{\mathrm{d}\,x'}\,\mathrm{d}\,v'. \tag{4}$$

($\varkappa$ = Volumensuszeptibilität der Flüssigkeit, $\varkappa_{\mathrm{Gl.}}$ = Volumensuszeptibilität des Glases, $\varkappa_L$ = Volumensuszeptibilität der Luft, H = Magnetfeld, v und v' die der Flüssigkeit und dem Glase bzw. entsprechenden Volumina.) Das zweite Glied von (4) entspricht der Kraft K_2 auf das Gläschen ohne Flüssigkeit. Führen wir noch die Massensuszeptibilitäten $\chi = \frac{\varkappa}{m}$ ein und beziehen die Werte auf χ_{H_2O}, so erhalten wir:

$$\chi_0 = \frac{\dfrac{K_1 - K_2}{m_0}}{\dfrac{K_1' - K_2}{m_{H_2O}}} \left(\chi_{H_2O} - \frac{\varkappa_L}{m_{H_2O}}\right) + \frac{\varkappa_L}{m_0}. \tag{5}$$

K_1' ist gleich dem Ausdruck (4), speziell für Wasser, m_{H_2O} und m_0 sind bzw. die Dichten von H_2O oder der organischen Substanz. Nach der Formel (5) wurden die Absolutwerte bestimmt. Als Wert für χ_{H_2O} (bei 20°) benutzten wir, wie heute allgemein üblich, die Zahl $-0{,}720 \cdot 10^{-6}$.

Für die Werte bei den verschiedenen Temperaturen gilt, da wir die Messungen im Vakuum vornahmen:

$$\frac{\varkappa_t}{\varkappa_{20^0}} = \frac{K_t}{K_{20^0}}. \tag{6}$$

K_t und K_{20^0} sind dabei die Kräfte auf die Substanz allein bzw. bei den Temperaturen t und 20^0.

8. Zur Untersuchung gelangten bei verschiedenen Temperaturen die folgenden primären Alkohole: Methyl-, Äthyl-, Hexyl-, Octyl- und Dodecylalkohol und außerdem Nitrobenzol und Metakresol; Propyl- und Butylalkohol wurden nur bei Zimmertemperatur untersucht. Die Alkohole und Metakresol erhielten wir durch Herrn Prof. Mandinaveitia, den Leiter der organisch-chemischen Abteilung des hiesigen Instituts, zum größten Teil von Kahlbaum; Nitrobenzol stellte uns Herr Prof. Moles zur Verfügung. Zur Prüfung auf Reinheit wurden in der organisch-chemischen Abteilung des Instituts Schmelzpunktbestimmungen nach vorheriger Destillation vorgenommen. Diese stimmten gut mit der Literatur überein.

Tabelle 1.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Methylalkohol.

t °C	K'_t	K_t	$\varkappa_t/\varkappa_{20^0}$
	Reihe 1 vom 12. April morgens		
20,5	60,72	37,34	1,0021
32,5	61,89	37,19	0,9982
46,9	63,43	37,25	0,9998
60,8	64,89	37,32	1,0015
76,6	66,28	37,19	0,9982
	$\varkappa_{20^0} = \varkappa_{\text{Mittel}} \sim 37{,}26$		
	Reihe 2 vom 12. April nachmittags		
19,9	60,89	37,62	0,9989
69,8	66,10	37,66	1,0060
38,6	63,02	37,72	1,0015
− 42,5	50,34	37,64	0,9995
	$\varkappa_{20^0} = \varkappa_{\text{Mittel}} \sim 37{,}66$		
	Reihe 3 vom 13. April		
− 32,4	52,55	37,25	1,0030
− 48,3	49,09	37,09	0,9987
+ 1,8	57,93	37,03	0,9970
− 5,6	57,05	37,20	1,0016
	$\varkappa_{20^0} = \varkappa_{\text{Mittel}} \sim 37{,}14$		

9. In den Fig. 1 bis 3 und den Tabellen 1 bis 5 sind unsere Ergebnisse für die fünf bei verschiedenen Temperaturen untersuchten primären Alkohole wiedergegeben. Zu den Figuren ist allgemein zu bemerken, daß wir die verschiedenen Meßreihen durch verschiedene Zeichen wiedergegeben haben. Meistens wurden die verschiedenen Untersuchungen einer Substanz mit der gleichen Füllung vorgenommen. Aber wie die Unterschiede in den Absolutwerten zeigen, hatte das Gläschen entweder nicht die gleiche Stellung im Magnetfeld, oder aber der Unterschied war durch die Hysteresis des Magnetkerns bedingt. Über die Ordinatenbezeichnung nach Formel (5) bleibt zu sagen, daß wir im allgemeinen die Werte auf denjenigen von 20° bezogen. Den Wert bei 20° ermittelten wir dabei graphisch. Bei Temperaturunabhängigkeit war er gleich dem Mittelwert. Für Dodecylalkohol befanden sich bei 20° Schmelzpunktsunregelmäßigkeiten; aus diesem Grunde bezogen wir auf den Wert von 110°. Die Tabellen sind angelegt, einen Überblick zu geben, in welcher Richtung die Temperaturen erreicht worden sind und können so zur Entscheidung herangezogen werden, ob eine Kondensation am oberen Teil des Gläschens das Ergebnis fälscht. Die Reihenfolge der angegebenen Temperaturen ist stets auch die Reihenfolge der untersuchten Temperaturen. Die erste Spalte der Tabellen gibt die Temperatur in Grad Celsius an, K_t' ist der Effekt auf Gläschen und organische Substanz, K_t auf die organische Substanz allein. Es schien uns interessant, beide Werte anzugeben, um dem Leser einen Überblick über die Größe und über die Verschiedenheit des Glasmagnetismus zu geben. Die großen Verschiedenheiten sind Unterschiede im Jenaer und gewöhnlichen Glas.

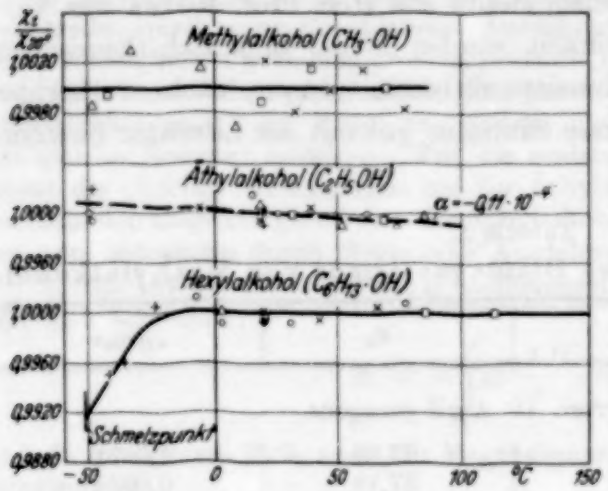


Fig. 1.
Temperaturverlauf der Suszeptibilität primärer Alkohole.

10. *Methylalkohol* zeigt innerhalb der Meßgenauigkeit keinerlei Abhängigkeit des Diamagnetismus von der Temperatur. Die Genauigkeit der Messung ist hier geringer als bei den anderen Substanzen. Das liegt an dem durch die niedrigere Suszeptibilität bedingten kleineren Effekt. Für die Ergebnisse siehe Fig. 1 und Tabelle 1.

11. *Äthylalkohol* (vgl. Fig. 1 und Tabelle 2) verhält sich ähnlich wie Methylalkohol. Zwar müßte man, um den Beobachtungspunkten gerecht zu werden, eine geringe Temperaturveränderlichkeit im Sinne einer Zunahme der Suszeptibilität annehmen. Der resultierende Temperaturkoeffizient entspräche, abgesehen vom Vorzeichen, dem Zehntel desjenigen des Wassers.

Tabelle 2.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Äthylalkohol.

t °C	K'_t	K_t	$\chi_t/\chi_{20°}$
	Reihe 1 vom 11. März		
18,8	54,44	48,91	0,9994
38,7	56,40	48,96	1,0004
	$\chi_{20°} \sim 48{,}94$		
	Reihe 2 vom 13. März morgens		
18,4	54,16	48,66	1,0006
84,1	59,78	48,62	0,9998
51,7	57,24	48,59	0,9992
	$\chi_{20°} \sim 48{,}63$		
	Reihe 3 vom 13. März nachmittags (verkürzter Faden)		
25,3	54,68	48,56	1,0000
73,3	58,95	48,51	0,9990
61,9	58,10	48,56	1,0000
	$\chi_{20°} \sim 48{,}56$		
	Reihe 4 vom 15. März (verlängerter Faden)		
21,1	54,26	48,50	0,9999
68,6	58,54	48,48	0,9995
	$\chi_{20°} \sim 48{,}505$		
	Reihe 5 vom 4. April		
15,7	54,38	49,93	1,0015
− 48,3	44,63	49,83	0,9995
− 49,3	44,36	49,86	1,0001
	$\chi_{20°} \sim 49{,}855$		
	Reihe 6 vom 8. April		
19,8	55,21	50,02	0,9990
− 48,3	44,97	50,17	1,0020
	$\chi_{20°} \sim 50{,}07$		
	Reihe 7 vom 10. April		
20,0	55,15	50,00	1,0002
− 5,6	51,67	50,00	1,0002
	$\chi_{20°} \sim 49{,}99$		

Die Realität dieser Temperaturabhängigkeit ist unwahrscheinlich, da analoge Erscheinungen bei den anderen untersuchten Alkoholen fehlen. Fahlenbrach[1]) fand für die Suszeptibilität von Äthylalkohol einen negativen Temperaturkoeffizienten in der Größenordnung von dem des Wassers; wegen der größeren Fehlergrenze seiner früheren Apparatur, zumal bei Beginn seiner Untersuchungen, woher die Messungen an Äthylalkohol stammen, ist das Resultat nicht unbedingt gesichert. Als einzige Möglichkeit zur Erklärung der Unstimmigkeit blieb ein größerer Wassergehalt in unserem Äthylalkohol. Wir bestimmten zur Kontrolle die Dichte, aus der wir aber einen Prozentgehalt von mehr als 99 entnehmen mußten.

Tabelle 3.
Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Hexylalkohol.

t °C	K'_t	K_t	χ_t/χ_{20^0}
	Reihe 1 vom 7. Juni		
20,0	68,43	45,43	1,0001
42,1	70,91	45,40	0,9995
65,8	73,47	45,45	1,0005
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 45{,}425$		
	Reihe 2 vom 7. Juni		
30,1	69,80	45,65	0,9992
77,7	74,88	45,73	1,0008
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 45{,}69$		
	Reihe 3 vom 7. Juni		
112,1	77,94	46,00	1,0000
94,5	76,61	46,00	1,0000
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 46{,}00$		
	Reihe 4 vom 8. Juni		
20,1	68,44	45,42	0,9998
2,8	65,99	45,44	1,0002
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 45{,}43$		
	Reihe 5 vom 8. Juni		
2,4	66,58	44,11	0,9992
− 7,7	65,18	44,21	1,0012
20,2	69,16	44,13	0,9996
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 44{,}15$		
	Reihe 6 vom 8. Juni		
20,2	68,99	45,94	0,9995
− 22,5	62,53	45,99	1,0005
− 35,2	60,03	45,78	0,9960
− 41,8	58,65	45,74	0,9951
	$\chi_{20^0} \sim 45{,}965$		

[1]) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 270, 1932; **14**, 521, 1932.

12. *Hexylalkohol* (vgl. Fig. 1 und Tabelle 3). Die ersten Abweichungen von der Temperaturunabhängigkeit der Suszeptibilität fanden wir in der Reihe der primären Alkohole beim Hexylalkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei -51^0 C. Etwa von -20^0 an fanden wir einen Anstieg der Suszeptibilität. Wie bei den folgenden Alkoholen klarer werden wird, zeigt diese Abhängigkeit eine allgemeine Gesetzmäßigkeit. Den Schmelzpunkt erreichten wir bei Hexylalkohol nicht.

13. *Octylalkohol.* Größer und ausgedehnter liegt der Effekt bei Octylalkohol (vgl. Fig. 2 und Tabelle 4). In dem untersuchten Temperaturintervall von insgesamt 180^0 C finden wir nirgends Temperaturkonstanz der Suszeptibilität. Allerdings scheint es, daß bei den höchsten Temperaturen Temperaturunabhängigkeit angenähert wird. Der Sprung der Suszeptibilität am Schmelzpunkt, wenn man von einem solchen eindeutig reden kann, beträgt gegen die gesamte Temperaturabhängigkeit relativ wenig. Der Diamagnetismus ändert sich am Schmelzpunkt etwa um 1,5% in der Weise, daß die Flüssigkeit stärker diamagnetisch ist als die feste Phase.

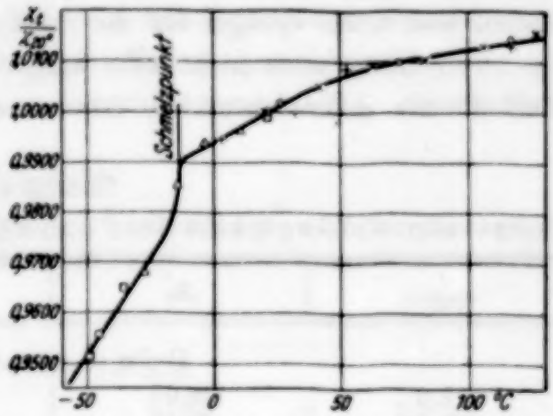


Fig. 2.
Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Octylalkohol ($C_8H_{17}OH$).

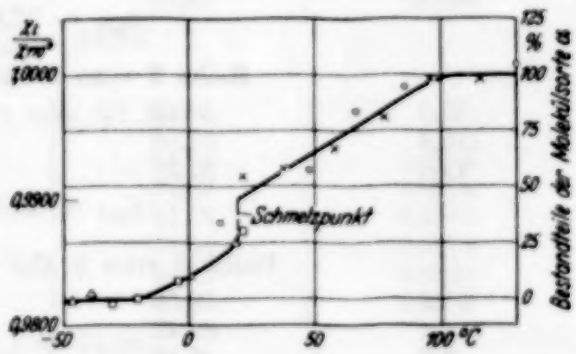


Fig. 3.
Temperaturverlauf der Suszeptibilität vom Dodecylalkohol ($C_{12}H_{25}OH$).

14. *Dodecylalkohol* (Fig. 3 und Tabelle 5). Viel klarer liegt die ganze Erscheinung beim Dodecylalkohol. Wir erreichten im Beobachtungsintervall sowohl bei tiefen wie bei höheren Temperaturen Grenzwerte der Suszeptibilität mit Temperaturunabhängigkeit. Die Erreichung des Grenzwertes bei höheren Temperaturen war durch Fig. 1_3 schon sichergestellt und durch Fig. 2 nahegelegt. Interessant war, daß auch bei tiefen Temperaturen die Kurve sich einem festen Wert nähert. Der Unterschied der Suszeptibilitäten am Schmelzpunkt ist nur außerordentlich gering (etwa $3^0/_{00}$). Nach alledem

wird auch klar, weshalb wir auf eine magnetothermische Untersuchung von Propyl- und Butylalkohol verzichteten. Wegen der tiefen Schmelzpunkte würden wir wohl kein anderes Resultat als für Methyl- und Äthylalkohol erhalten.

15. Die Abweichung von der Temperaturkonstanz der Suszeptibilität scheint am ausgedehntesten für Octylalkohol, danach für den Dodecylalkohol und noch weniger für den Hexylalkohol. Für Methylalkohol ist die Abweichung auch nicht sehr ausgedehnt, denn bei -50^0, etwa 40^0 oberhalb des Schmelzpunktes, ist von einem Abfall von χ noch nichts

Tabelle 4.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von n-Octylalkohol.

t °C	K'_t	K_t	χ_t/χ_{20^0}
	Reihe 1 vom 8. Mai		
19,0	48,97	52,65	1,0002
40,8	52,65	52,90	1,0049
61,8	55,84	53,11	1,0089
82,1	58,48	53,18	1,0103
104,7	61,38	53,34	1,0130
125,7	63,78	53,48	1,0159
	$\chi_{20^0} \sim 52{,}64$		
	Reihe 2 vom 9. Mai morgens		
25,3	50,16	52,78	1,0019
115,4	62,66	53,44	1,0144
72,0	57,27	53,20	1,0099
	$\chi_{20^0} \sim 52{,}68$		
	Reihe 3 vom 9. Mai nachmittags		
51,8	54,28	52,95	1,0086
115,4	62,42	53,19	1,0131
2,7	45,46	52,22	0,9947
	$\chi_{20^0} \sim 52{,}50$		
	Reihe 4 vom 10. Mai morgens		
10,0	47,06	52,45	0,9964
— 4,2	44,22	52,32	0,9939
— 15,4	41,23	51,88	0,9856
— 28,1	37,26	50,96	0,9681
	$\chi_{20^0} \sim 52{,}64$		
	Reihe 5 vom 10. Mai nachmittags		
— 36,5	35,17	50,86	0,9651
— 45,8	32,48	50,36	0,9556
— 48,9	31,53	50,13	0,9512
20,3	49,24	52,64	0,9989
	$\chi_{20^0} \sim 52{,}70$		

festzustellen. Dasselbe trifft für Äthylalkohol zu. Es bleibt zu erwähnen, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der höheren Alkohole, abgesehen von den Grenzwerten, theoretisch durch paramagnetische Verunreinigungen bedingt sein könnte. Nach dem über die Herkunft und Vorbehandlung Gesagten erscheint das aber ausgeschlossen. Eine solche Verunreinigung müßte sich zudem fühlbar in einer Schmelzpunktserniedrigung zeigen. Wir konnten nahelegen, daß die primären Alkohole, wenn sie nur nach beiden Seiten hinreichend weit vom Schmelzpunkt betrachtet werden, innerhalb von 1 ‰ Genauigkeit

Tabelle 5.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Dodecylalkohol.

t °C	K'_t	K_t	$\chi_t/\chi_{20°}$
	Reihe 1 vom 16 Mai		
21,5	48,31	51,51	0,9917
37,4	50,81	51,54	0,9923
58,4	54,03	51,63	0,9940
77,7	56,86	51,76	0,9965
96,1	59,30	51,92	0,9996
115,4	61,32	51,92	0,9996
	$\chi_{110°} \sim 51{,}94$		
	Reihe 2 vom 17. Mai		
130,8	62,73	51,98	1,0008
86,2	58,07	51,89	0,9990
67,6	55,55	51,79	0,9971
48,1	52,44	51,54	0,9923
13,2	46,50	51,32	0,9881
1,8	44,00	51,08	0,9838
	$\chi_{110°} \sim 51{,}94$		
	Reihe 3 vom 18. Mai morgens		
22,0	48,55	51,68	0,9874
— 4,6	43,07	51,47	0,9834
— 20,3	39,07	51,40	0,9820
— 30,8	36,28	51,38	0,9817
	$\chi_{110°} \sim 52{,}34$		
	Reihe 4 vom 18. Mai nachmittags		
19,0	47,57	51,14	0,9865
— 38,8	33,78	50,93	0,9825
— 46,1	31,70	50,90	0,9819
	$\chi_{110°} \sim 51{,}84$		

magnetisch unabhängig von der Temperatur sind. Ausnehmen müssen wir von einer allgemeinen Behauptung der Temperaturunabhängigkeit die Gebiete um den Schmelzpunkt, die in manchen Fällen große Ausdehnung (über 100°) haben können und insbesondere den Schmelzpunkt selber. Hier ergaben sich Unterschiede in der Suszeptibilität von mehreren Prozenten, Unterschiede, die in ihrer Größe und Ausgedehntheit bei den einzelnen Alkoholen verschieden sind. Die Resultate über die Alkohole stehen in gewisser Beziehung zu unserem früheren Resultat an Wasser[1]) (vgl. Abschnitt 22).

16. Während die Temperaturveränderlichkeiten der Suszeptibilität der Alkohole als Übergangsgebiete (vgl. die Abschnitte 22 und 23) gedeutet werden können, ist das für die Resultate Mathurs[2]) nicht der Fall.

Z. B. für Nitrobenzol ermittelte Oxley[3]) am Schmelzpunkt in der Suszeptibilität einen siebenmal so starken Sprung wie für Wasser. Das feste Aggregat hat den kleineren Diamagnetismus als das flüssige. Mathur bestimmte andererseits, in deutlichem Gegensatz zu Oxley, mit steigender Temperatur ein Absinken des Diamagnetismus. Eine Erklärung als Übergangsphänomen wäre sehr schwer und wenig anschaulich. Um nicht in eventuelle unnötige Verwicklungen zu geraten, unternahmen wir eine Nachprüfung des Mathurschen Resultats für Nitrobenzol (vgl. Tabelle 6 und Fig. 4). Der Gegensatz ist kraß. Wir fanden bis dicht an den Schmelzpunkt sowohl von fester wie von flüssiger Seite herkommend nur Temperaturkonstanz der Suszeptibilität; die Suszeptibilität des festen Nitrobenzols ergab sich im Absolutwert 23% kleiner als die des flüssigen, gegen 13% bei Oxley. Trotz reiflicher Überprüfung haben wir bis jetzt den Grund des Unterschiedes noch nicht ermitteln können. Erwähnen müssen wir an dieser Stelle nur, daß Oxleys quantitative Ermittlung des magnetischen

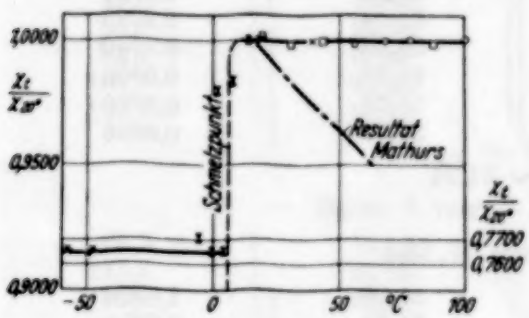


Fig. 4.
Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Nitrobenzol.

[1]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, An. d. Soc: Exp. Fis. Quim. **31**, 401, 1933.
[2]) R. N. Mathur, Ind. Journ. Phys. **15**, 207ff., 1931.
[3]) A. E. Oxley, Phil. Trans. **214**, 109ff., 1914.

Überganges von der festen in die flüssige Phase eine ähnliche Unstimmigkeit zum Resultat Krishnans, Guhas und Banerjee[1]) aufweist.

17. Das Ergebnis für Nitrobenzol legte es uns nahe, eine andere der von Mathur behandelten aromatischen Substanzen thermomagnetisch zu untersuchen. Wir wählten Metakresol (vgl. Fig. 5 und Tabelle 7). Wieder ergab sich im Gegensatz zu Mathur bis dicht an den Schmelzpunkt vollkommene Temperaturunabhängigkeit der Suszeptibilität. Interessant ist die Größe der Schmelzpunktsdifferenz. Oxley glaubte, daß die Aromate viel größere Unterschiede am Schmelzpunkt zeigen als die Aliphate. Metakresol spricht dagegen, da der magnetische Unterschied des festen und flüssigen Zustandes (etwa $5^0/_{00}$) kleiner ist als z. B. beim Octylalkohol. Ähnlich wie Metakresol ist nach Ergebnissen von Krishnan und Mitarbeitern[1]) auch das aromatische Naphthalin im flüssigen und festen Aggregat fast magnetisch gleich. Es sind damit zwei Argumente gegen eine magnetische Unterscheidung der Aliphate und Aromate gefallen. Es bleibt nur noch der Unterschied in der magnetischen Doppelbrechung. Aus unseren thermomagnetischen Ergebnissen können wir mit großer Wahrscheinlichkeit folgendes schließen: Die Suszeptibilität diamagnetischer Flüssigkeiten (Wasser vielleicht eingeschlossen) ist im allgemeinen temperaturunabhängig. Abweichungen davon sind durch Übergänge verschiedener Zustände hervorgerufen. Da die Flüssigkeit im allgemeinen stärker diamagnetisch als das feste Aggregat ist, findet man meistens für Temperaturabhängigkeiten der Suszeptibilität eine Zunahme des Diamagnetismus mit steigender Temperatur. Wir sind im Begriff, diese Schlüsse durch weiteres experimentelles Material zu erhärten. Über Mathurs Resultat bleibt noch zu sagen, daß die magnetischen Absolutwerte der von ihm und uns untersuchten Substanzen hinreichend übereinstimmen (vgl. Tabelle 8).

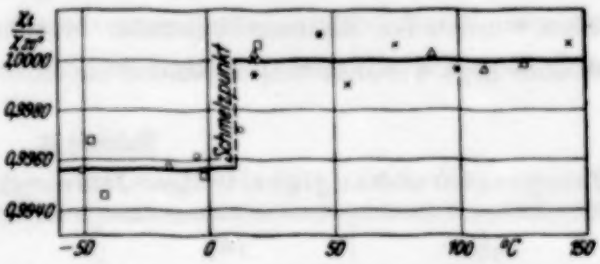


Fig. 5.
Temperaturverlauf der Suszeptibilität von Metakresol.

18. Tabelle 8 gibt die Absolutwerte der untersuchten organischen Substanzen an, die nach Abschnitt 5 besonderer Messungen bedurften.

---

[1]) K. S. Krishnan, B. C. Guha u. S. Banerjee, Phil. Trans. **231**, 235ff., 1932.

Daneben haben wir die Werte der Literatur zusammengetragen. Diese differieren unter sich um wenige Prozent. Unsere Werte stimmen in dieser Genauigkeitsgrenze mit denen der anderen Autoren gut überein. Für Butyl- und Propylalkohol sind die Unterschiede gegen die Werte von Bhatnagar, Mathur und Mal vielleicht nicht reell, da nach Angaben Mathurs dort neuerdings kleinere Werte gefunden werden. Die Suszeptibilitäten wurden bei Zimmertemperatur bestimmt. Für Octyl- und Dodecylalkohol liegt die Zimmertemperatur in einem Übergangsgebiet. Um einen

Tabelle 6.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Nitrobenzol.

t °C	K'_t	K_t	$\chi t \mid \chi_{20^0}$
	Reihe 1 vom 19. April		
18,8	66,33	44,13	1,0001
39,8	68,80	44,12	0,9999
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 44{,}125$		
	Reihe 2 vom 20. April morgens		
18,2	65,95	43,82	1,0003
55,2	70,15	43,74	0,9985
78,3	72,79	43,84	1,0007
100,5	74,61	43,84	1,0007
68,6	71,75	43,80	0,9998
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 43{,}808$		
	Reihe 3 vom 20. April nachmittags		
18,6	66,09	43,92	1,0014
88,4	73,63	43,83	0,9994
43,3	68,96	43,86	1,0000
30,2	67,37	43,82	0,9991
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 43{,}858$		
	Reihe 4 vom 21. April morgens		
18,0	66,12	44,07	1,0000
— 47,7	44,80	33,79	0,7653
— 49,3	44,22	33,72	0,7638
— 58,3	42,30	33,82	0,7660
	$\chi_{20^0} \sim 44{,}07$		
	Reihe 5 vom 21. April nachmittags		
13,2	65,47	44,07	1,0000
7,6	64,09	43,43	0,9837
1,9	63,10	43,28	0,9803
— 6,8	52,60	34,10	0,7723
— 0,3	53,30	33,81	0,7656
+ 4,1	53,97	33,83	0,7662
	$\chi_{20^0} \sim 44{,}07$		

Vergleich mit den Werten der anderen Alkohole zu ermöglichen, wurden daneben noch die Grenzwerte bei höheren Temperaturen eingetragen. Auch dann erst ergab sich für die primären Alkohole die Gesetzmäßigkeit, daß der Massendiamagnetismus mit steigender Kohlenstoffzahl wächst und für die höchsten Alkohole asymptotisch einen Grenzwert erreicht (vgl. Fig. 6). Butylalkohol gehorchte zuerst nicht dieser Gesetzmäßigkeit. Es war dasselbe Präparat, das Cabrera und Mandinaveitia[1]) etwa vor einem Jahre verwandt hatten. Auch sie hatten, genau wie wir, gefunden,

Tabelle 7.

Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus von Metakresol.

t °C	K'_t	K_t	χ_t/χ_{20^0}
	Reihe 1 vom 27. April		
18,4	73,12	50,17	1,0000
55,1	77,32	50,12	0,9990
74,3	79,25	50,20	1,0006
143,0	84,50	50,20	1,0006
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 50{,}17$		
	Reihe 2 vom 28. April		
18,7	73,28	50,28	1,0002
125,6	83,38	50,26	0,9998
110,1	82,26	50,25	0,9996
88,3	80,58	50,28	1,0002
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 50{,}27$		
	Reihe 3 vom 29. April		
18,7	72,87	49,80	0,9994
99,2	80,97	49,81	0,9996
44,0	76,05	49,88	1,0010
	$\chi_{20^0} = \chi_{\text{Mittel}} \sim 49{,}83$		
	Reihe 4 vom 2. Mai		
19,5	72,88	49,68	1,0006
— 42,2	62,53	49,38	0,9946
— 47,8	61,75	49,50	0,9968
1,8	70,19	49,42	0,9954
	$\chi_{20^0} \sim 49{,}65$		
	Reihe 5 vom 3. Mai		
18,7	73,14	50,04	1,0000
12,5	72,17	49,90	0,9972
— 4,8	69,61	49,85	0,9962
— 15,5	67,81	49,83	0,9958
— 50,6	61,32	49,82	0,9956
	$\chi_{20^0} \sim 50{,}04$		

[1]) B. Cabrera u. A. Mandinaveitia, An. d. Soc. Esp. Fis. Quim. **30**, 528, 1932.

Tabelle 8. Absolutwerte der Suszeptibilitäten von primären Alkoholen, Metakresol und Nitrobenzol.

	$-\chi \cdot 10^6$	Mittel	Molsuszeptibilität $-\chi_M \cdot 10^6$	Andere Autoren $-\chi \cdot 10^6$
Methylalkohol	0,6776 0,6733 0,6721	0,6743 ± 0,0036 19,8°	21,60	0,650 [1] 0,683 [2]
Äthylalkohol	0,7344 0,7334 0,7318 0,7300	0,7324 ± 0,0024 20,0°	33,73	0,727 [1] 0,752 [3] 0,74 [4] 0,744 [2]
Propylalkohol	0,7568 0,7552 0,7499	0,7540 ± 0,0041 20,0°	45,29	0,748 [5] 0,794 [6] 0,766 [2]
Butylalkohol	0,7522 0,7526 destilliert 0,7614 0,7607 0,7585	0,7524 ± 0,0002 21,1° 0,7602 ± 0,0017 20,8°	56,32	0,746 [5] 0,825 [6]
Hexylalkohol	0,7829 0,7806 0,7817	0,7817 ± 0,0012 21,3°	79,81	
Octylalkohol	0,7795 0,7737 0,7765	0,7766 ± 0,0029 20,0° Grenzwert 0,789	102,65	0,806 [2]
Dodecylalkohol	0,7812 0,7865 0,7870	0,7849 ± 0,0037 20,7° Grenzwert 0,793	147,70	
Metakresol	0,6705 0,6685 0,6668 0,6702	0,6690 ± 0,0022 21,9°		0,672 [7]
Nitrobenzol	0,5102 0,5094 0,5074	0,5090 ± 0,0016 20,8°		0,495 [7] 0,494 [8]

[1]) T. Ishiwara, Sc. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. **3**, 306, 1914.
[2]) P. Pascal, Ann. chim. phys. **25**, 344ff., 1912.
[3]) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 270, 1932; **14**, 521, 1932.
[4]) Wert von Beau in A. Chatillon, Ann. de phys. **9**, 223, 1928.
[5]) B. Cabrera u. A. Mandinaveitia, An. d. Soc. Esp. Fis. Quim. **30**, 528, 1932.
[6]) S. S. Bhatnagar, R. N. Mathuru. R. S. Mal, Phil. Mag. (7) **10**, 101ff., 1930.
[7]) R. N. Mathur, Ind. Journ. Phys. **15**, 207ff., 1931.
[8]) A. E. Oxley, Phil. Trans. **214**, 109ff., 1914.

daß die Suszeptibilität von Propylalkohol größer als die von Butylalkohol ist. Wir ließen Butylalkohol erneut destillieren, mit dem Erfolg, daß die Unstimmigkeiten innerhalb der Genauigkeitsgrenze bleiben.

19. Fig. 6 ist ein Ausdruck für die Gültigkeit des Pascalschen Gesetzes, welches sagt, daß sich die molekulare Suszeptibilität einer organischen Verbindung additiv aus den Atomsuszeptibilitäten der Bestandteile zusammensetzt. Die molekulare Suszeptibilität (= Massensuszeptibilität × Molekulargewicht) der untersuchten Alkohole gegen die Anzahl der enthaltenen C-Atome aufgetragen, ergibt eine Gerade: $\chi_n = a \cdot n + b$. Nach der allgemeinen Konstitutionsformel der primären Alkohole: $H(CH_2)_n OH$ würde der molekularen Suszeptibilität von CH_2 der numerische Wert von a entsprechen; b wäre gleich der Molsuszeptibilität von $H + OH$. Aus den experimentellen Werten wurden mit Hilfe des Cauchyschen Näherungsverfahrens die Konstanten a und b errechnet:

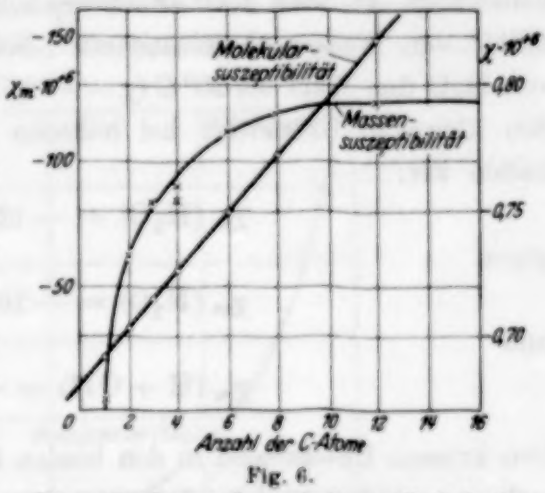


Fig. 6.
Diamagnetismus der primären Alkohole in Abhängigkeit von der Anzahl der C-Atome.

$$\chi_m (CH_2) = a = -11{,}48 \cdot 10^{-6}; \quad \chi_m (H + OH) = b = -10{,}55 \cdot 10^{-6}.$$

Erstens war uns ein Vergleich mit den alten Pascalschen Werten interessant. Mit $\chi_A = -2{,}93 \cdot 10^{-6}$ für H, $\chi_A = -4{,}61 \cdot 10^{-6}$ für O und $\chi_A = -6{,}00 \cdot 10^{-6}$ für C [1] [2]) ergibt sich:

$$\chi_m (CH_2) = -11{,}86 \cdot 10^{-6}, \quad \chi_m (H + OH) = -10{,}47 \cdot 10^{-6}.$$

Im zweiten Fall ist die Übereinstimmung ausgezeichnet; der Unterschied von beinahe 4% für $\chi_m (CH_2)$ könnte danach in einem Unterschied von χ_a (C) zu suchen sein. Wir beabsichtigen, noch andere organische Serien zu studieren und hoffen dadurch die Pascalschen Werte kritischer betrachten zu können. Neuerdings haben auch Krishnan, Guha und Banerjee[3]) für eine Reihe organischer Kristalle ihre Werte mit den Pascalschen ver-

[1]) P. Pascal, C. R. **158**, 1895, 1914.
[2]) B. Cabrera, Trabajos del Laboratorio de Investigaciones Fisicas, Mem. de Inf. Nr. 1.
[3]) K. S. Krishnan, B. C. Guha und S. Banerjee, Phil. Trans. **231**, 235ff., 1932.

glichen. In einigen Fällen finden sie glänzende Übereinstimmung, in anderen nicht. Nach dem über die Schmelzpunktsprünge Gesagten ist es klar, daß nur entweder die Suszeptibilitäten der Kristalle oder die der Flüssigkeiten mit den Pascalschen Werten übereinstimmen können.

20. Weiter fanden wir, daß das oben erwähnte χ_m (H + OH) nun keineswegs, wie man doch annehmen sollte, mit der molekularen Suszeptibilität von Wasser übereinstimmt. Nehmen wir für die Suszeptibilität von H_2O den Wert bei 20° C ($\chi = -0{,}720 \cdot 10^{-6}$) an, vielleicht müßte man den kleineren Grenzwert bei höheren Temperaturen nehmen, dann erhalten wir:

$$\chi_m (H_2O) = -12{,}96 \cdot 10^{-6},$$

gegen

$$\chi_m (H_2O) = -10{,}47 \cdot 10^{-6} \text{ (Pascal)}$$

und

$$\chi_m (H + OH) = -10{,}55 \cdot 10^{-6} \text{ (wir)}.$$

Den krassen Unterschied in den beiden Fällen könnte man durch die Tatsache zu erklären suchen, daß einmal im Falle des Wassers beide H-Atome an ein O-Atom gebunden sind, im anderen Falle aber nur eins und das andere an ein C-Atom. Es scheint plausibel, anzunehmen, daß der Radius der Bahn des einen Außenelektrons des Wasserstoffs in den beiden Fällen durch verschiedene Deformation verschiedene Größe bekommen kann und dadurch der verschiedene Diamagnetismus erklärt ist. Wir werden versuchen, zu größerer Klarheit zu gelangen, indem wir andere Zusammenstellungen, z. B. die Hydrocarbone der Formel: $H(CH_2)_nH$ untersuchen werden.

21. Es bleibt uns nun noch übrig, Erklärungen für die Temperaturabhängigkeit des Diamagnetismus und für die magnetischen Unterschiede am Schmelzpunkt zu suchen. Krishnan und Mitarbeiter[1]) glaubten an eine Beziehung der Schmelzpunktserscheinungen der Suszeptibilität zu der Größe der Dipolmomente. Auch wir sind dieser Ansicht und können uns dazu auf ein größeres experimentelles Material stützen. Wir haben in Fig. 7 die Unterschiede der Suszeptibilität am Schmelzpunkt (in Prozent des Suszeptibilitätswertes gerechnet) für die von uns und von Krishnan untersuchten Stoffe gegen die aus Tafeln von Smyth[2]) entnommenen Dipolmomente aufgetragen. Danach könnte man sagen, daß mit steigendem

---

[1]) K. S. Krishnan, B. C. Guha und S. Banerjee, Phil. Trans. **231**, 235ff., 1932.

[2]) C. P. Smyth, Dielectric Constant and Molecular Structure. New York, 1931.

Dipolmoment auch der Sprung in der Suszeptibilität größer wird und zwar geschieht das fast exponentiell. Das zusammengetragene Beobachtungsmaterial reicht natürlich nicht aus, um diesen Schluß eindeutig sicher zu stellen. Gegen diese Annahme sprechen einige der von Oxley untersuchten Stoffe. Vor allem ist es Benzol, das nichtpolar, aber nach Oxley einen ziemlich starken Sprung am Schmelzpunkt besitzen soll. In Fig. 7 sind als Werte für Wasser und die höheren Alkohole die Werte des eigentlichen

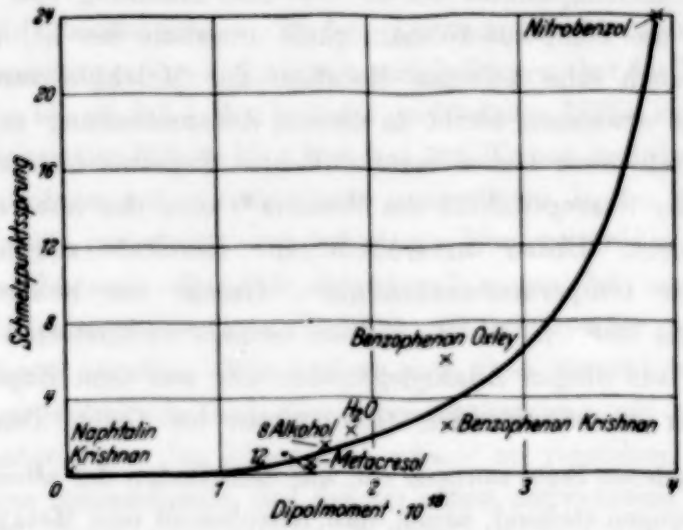


Fig. 7.
Empirische Beziehung zwischen Dipolmoment und Schmelzpunktssprung der Suszeptibilität.

Sprunges am Schmelzpunkt eingetragen. Die Unterschiede der beiden temperaturunabhängigen Grenzwerte ergeben keine Gesetzmäßigkeit.

22. Um den Temperatureinfluß bei den höheren Alkoholen zu erklären, liegt es nahe, auf die alte Polymerisationsvorstellung, die besonders für Wasser so gut ausgebildet ist, zurückzugreifen. Wir können annehmen, daß nach höheren Temperaturen, hinreichend weit vom Schmelzpunkt entfernt, ein reiner, durch eine bestimmte Elektronenkonfiguration gegebener Zustand, der α-Zustand, erreicht ist, daß in dem Gebiet zwischen Schmelzpunkt und dem α-Zustand ein Gemisch von α- und β-Substanz vorhanden ist, wo die Elektronenkonfiguration der β-Substanz dem festen Zustand gleicht. In analoger Weise können wir rein spekulativ unser Resultat unterhalb des Schmelzpunktes erklären: Bei tiefen Temperaturen, hinreichend weit vom Schmelzpunkt entfernt, existiert der reine β-Zustand, durch eine Temperaturunabhängigkeit der Suszeptibilität charakterisiert. Im Zwischengebiet zum Schmelzpunkt hin haben wir ein Gemisch zwischen α- und β-Substanz vor uns. Es wird unsere Aufgabe bleiben, diese jetzt

noch gewagte Erklärungsmöglichkeit durch weiteres experimentelles Material zu sichern. Wenn man wie in Fig. 3 die beiden Grenzwerte erreicht hat, ist es sehr einfach anzugeben, wieviel Prozent der β- oder α-Substanz bei jeder Temperatur vorhanden ist. Zugrunde liegt dabei natürlich die Gültigkeit des Additionsgesetzes für die Suszeptibilitäten der α- und β-Partikelchen. Die Ordinaten sind ein einfaches Maß für die relative Anzahl der Moleküle. Es ist wohl interessant, festzustellen, daß für Dodecylalkohol oberhalb des Schmelzpunktes bei 30° erst eine Mischung von 50 zu 50% besteht. Für die Temperaturabhängigkeit unterhalb des Schmelzpunktes könnte man auch eine teilweise Rotation der Moleküle verantwortlich machen[1]). Zu erwähnen bleibt in diesem Zusammenhang noch, darauf hinzuweisen, daß unser bisher veröffentlichtes Ergebnis über den Temperaturverlauf der Suszeptibilität des Wassers[2]) dem der höheren Alkohole auffallend gleicht. Bisher unveröffentlichte Resultate zeigen auch eine Erreichung der temperaturunabhängigen Grenze bei höheren Temperaturen (120 bis 130° C). Meßtechnische Gründe verhinderten bisher das Erreichen des aus obigen Analogiegründen und aus dem Ergebnis Ishiwaras[3]) sicher zu erwartenden Grenzwertes bei tiefen Temperaturen.

Auf der anderen Seite müßten wir, auf dem Boden der alten Polymerisationsvorstellungen stehend, sagen, daß Nitrobenzol und Metakresol nicht oder höchstens sehr wenig polymer sind.

23. Neuerdings versucht man die Polymerisation mit Assoziationsvorstellungen zu verbinden [z. B. Redlich[4])]. Unter Assoziation versteht man wohl allgemein durch elektrische Dipolbindungen bedingte Bildung von Mehrfachmolekülen. Man hat aus elektrischen Dipolmessungen beweisen können, daß der feste Zustand eine stärkere Assoziation besitzt als der flüssige, also aus Konglomeraten mit mehreren Molekülen als bei der Flüssigkeit zusammengesetzt ist. Zur Erklärung einer Temperaturabhängigkeit von χ kann man eine verschiedene Mischung des festen Molekülkonglomerats M_β mit dem flüssigen M_α ($\alpha < \beta$) annehmen. M = Molekülsymbol, α und β = Anzahl der zusammengeschweißten Moleküle. Diese Erklärungsmöglichkeit trägt die alten Polymerisationsvorstellungen in sich und ergänzt sie nur durch bestimmte Aussagen über den festen und flüssigen

---

[1]) Herrn Geheimrat Grüneisen verdanken wir diese Erklärungsmöglichkeit.
[2]) B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, ZS. f. Phys. **82**, 759, 1933; An. d. Soc. Esp. Fis. Quim. **31**, 401, 1933.
[3]) T. Ishiwara, Sc. Rep. of the Tôhoku Imp. Univ. **3**, 306, 1914.
[4]) O. Redlich, Monatsh. f. Chem. **54**, 874, 1929.

Zustand. Man hat versucht, für spezielle Fälle (Wasser) die Zahlen α und β anzugeben; die verschiedenen Angaben differieren stark.

24. Nachdem wir so eine Verbindung unserer magnetischen Resultate mit den durch Dipoluntersuchungen geklärten Assoziationsvorstellungen mit einigem Erfolg erreichten, bleibt uns noch übrig, auf einige Schwierigkeiten hinzuweisen. Da handelt es sich zuerst wieder um den Unterschied in dem thermomagnetischen Verhalten der Alkohole und Wasser auf der einen Seite und Nitrobenzol und Metakresol auf der anderen. Es ist bekannt, daß auch Nitrobenzol eine starke Assoziation aufweist, und die Assoziation nach Dipolmessungen von L. Lange[1]) variabel gegenüber der Temperatur ist. Zu erwähnen bleibt, daß in den beiden verschiedenen Fällen eine Verschiedenheit der Assoziation[2]) besteht. Man hat für Wasser und die primären Alkohole eine Klasse von Assoziationen anzunehmen, in der Weise, daß (für Doppelmoleküle gerechnet) das elektrische Moment größer ist als im unassoziierten Zustand. Bei Nitrobenzol soll wegen der unsymmetrischen Lage des Dipolmoments zum Molekül mit wachsender Assoziation das Moment kleiner werden. Wie und ob sich diese Verschiedenheit im Diamagnetismus auswirken und eine Übereinstimmung mit unserem Beobachtungsmaterial erzielen könnte, ist schwer zu verstehen.

25. Eine Schwierigkeit, auf die wir schon aufmerksam machten, liegt in der Reihenfolge der Ausgedehntheit des Temperatureffekts der Suszeptibilität für die primären Alkohole. Es ist aus Dipolmessungen bekannt[3]), daß die Assoziation in der Reihe der primären Alkohole von den niederen zu den höheren sehr schwach abnimmt. In gleicher Weise sollen sich auch die Temperaturveränderlichkeiten des Dipolmoments verhalten. Das ist ein noch ungeklärter Widerspruch zu unserem magnetischen Resultat.

26. Die bei den primären Alkoholen erhaltenen Ergebnisse könnten uns ein allgemeines Gesetz der Temperaturänderung nahelegen, das sich durch die in Fig. 8 wiedergegebene Kurve darstellt. Für Temperaturen, genügend weit vom Schmelzpunkt entfernt, ist die Suszeptibilität konstant. Für den festen und flüssigen Zustand besitzt sie verschiedene Werte. Abgesehen von einer verschiedenen Anzahl der zu einem Molekül zusammengeschweißten Atome (vielleicht sogar dadurch bedingt), können die beiden

[1]) L. Lange, ZS. f. Phys. **33**, 169ff., 1925.

[2]) A. E. v. Arkel u. J. H. de Boer, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung (in deutscher Übersetzung von Klemm). 200 S. Leipzig 1931.

[3]) C. P. Smyth, Dielectric Constant and Molecular Structure. New York 1931.

verschiedenen Typen der Moleküle durch eine Verschiedenheit der Oberfläche der sie enthaltenden Atome ausgezeichnet sein. Wenn wir das Schmelzen hervorgebracht denken durch den Umstand, daß die thermische Bewegung genügend Energie besitzt, um die kristallinen Bindungen zu zerstören, so könnte sich uns die Fig. 8 beschriebene Kurve als Resultat eines Phänomens, analog anderen am kritischen Punkt auftretenden Erscheinungen, darbieten. Oberhalb von T könnten in einigen Fällen molekulare Aggregate fortbestehen, die abnehmen, wenn die Temperatur zunimmt. Auf der anderen Seite könnte es unterhalb T möglich sein, daß in einigen infinitesimalen Teilen des Kristalls nicht vollständige kristalline Aggregate vorhanden sind und diese zur Suszeptibilität beitragen, wie wenn sie flüssig wären. Mit der Natur der Substanz könnte sich die Anwesenheit von verschiedenen Teilchen, die zur variablen Suszeptibilität führen, ändern. Für die primären Alkohole wäre sie danach viel stärker als für Nitrobenzol und Metakresol[1]).

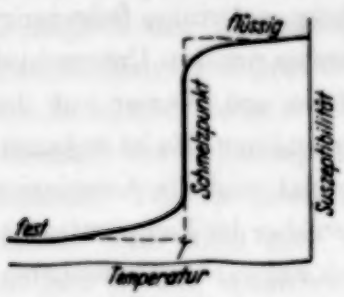


Fig. 8.
Schema eines allgemeinen Zusammenhangs zwischen Suszeptibilität und Temperatur.

Zusammenfassung.

1. Im Temperaturintervall von — 50 bis 130° C wurden die Suszeptibilitäten der primären Alkohole: Methyl-, Äthyl-, Hexyl-, Octyl- und Dodecylalkohol sowie von Nitrobenzol und Metakresol untersucht. Außer den genannten Substanzen wurde noch die Suszeptibilität von Propyl- und Butylalkohol bei Zimmertemperatur bestimmt.

2. Nach beiden Seiten, hinreichend weit vom Schmelzpunkt entfernt, scheinen die Suszeptibilitäten temperaturunabhängig zu sein. In den Temperaturgebieten um den Schmelzpunkt fanden wir in einzelnen Fällen starke und ausgedehnte Suszeptibilitätsänderungen, die mit Polymerisations- und Assoziationsvorstellungen gedeutet werden können.

3. An den Schmelzpunkten selbst ergaben sich zum Teil erhebliche Sprünge der Suszeptibilität. In allen untersuchten Fällen war der flüssige Zustand diamagnetischer als der feste. Die Größe des Suszeptibilitätsunterschiedes kann mit der Größe des Dipolmoments in Zusammenhang stehen.

---

[1]) Zu den Ausführungen dieses Abschnitts vgl. die Behandlung in B. Cabrera u. H. Fahlenbrach, C. R., im Erscheinen.

4. Die molekularen Suszeptibilitäten der flüssigen primären Alkohole folgen dem Pascalschen Additionsgesetz. Eine Übereinstimmung mit den Pascalschen Zahlen wurde nicht erzielt.

5. Die mit Hilfe des Pascalschen Gesetzes aus der Reihe der primären Alkohole berechnete molare Suszeptibilität von H + OH stimmt nicht zu der molaren Suszeptibilität von Wasser. Der Grund scheint eine verschiedene Beeinflussung des einen H-Atoms durch O- oder C-Nachbarn zu sein.

Zu danken haben wir Herrn Prof. Mandinaveitia, der uns außer bei Beschaffung der organischen Substanzen auch bei verschiedenen chemischen Diskussionen durch seine reiche Sachkenntnis unterstützt hat. Für finanzielle Unterstützung dankt weiter der eine von uns (Fahlenbrach) der „Junta de relaciones culturales" und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften.

Madrid, Instituto Nacional de Fisica y Quimica.

Über einen Proportionalverstärker zum Nachweis einzelner Korpuskularteilchen.

Von **Bruno Zipprich** in Halle.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. August 1933.)

Es ist an der Ionisation einzelner α-Teilchen in Luft die Verstärkung durch Stoßionisation unterhalb der Entladungsgrenze untersucht worden. Besonderer Wert wurde auf Homogenität des Feldes und eine gut definierte Ionisationsstrecke gelegt. Als Meßinstrument diente das Vakuum-Duantenelektrometer. Durch Streuung der senkrecht zur Feldrichtung eingestrahlten α-Teilchen, die trotz guten Ausblendens nicht unter einen gewissen Wert herabzusetzen war, ließ sich bei den einzelnen Stößen kein gleichbleibender Verstärkungsfaktor erzielen. Es wurden deshalb die α-Teilchen über ein Gitter geschossen, welches das beschleunigende Feld begrenzte. Auf diese Weise war der Weg, den die Elektronen im Beschleunigungsfelde zurücklegten, immer derselbe, also trat auch immer der gleiche Verstärkungsfaktor auf. Die Verstärkung wurde bei 60 mm Druck bis zum Faktor 10^4 getrieben, wobei ein schnelles β-Teilchen auf 2 cm Ionisationsweg bei einer Elektrometerempfindlichkeit von 25000 E.-Qu./mm einen Ausschlag von etwa 3 mm ergeben müßte. Weiter wurde das Verhalten des Verstärkers bei Änderung von Elektrodenabstand, Gasdruck und Feldstärke untersucht und die Bedingungen für das günstigste Arbeitsgebiet festgelegt. Dabei wurde die Übereinstimmung seiner Arbeitsweise mit der Townsendschen Theorie der Stoßionisierung nachgewiesen. Schließlich wurde der Proportionalitätsverstärker mit Spitzenzähler und Zählrohr verglichen und der Nachweis erbracht, daß er ebenso quantitativ auf β-Teilchen anspricht wie diese.

Einführung. Für den Nachweis und die Untersuchung von Korpuskularteilchen bedient man sich am häufigsten der Methode, daß man die von ihnen gebildeten Ionenmengen mißt, weil diese Methode am empfindlichsten ist und man die erhaltenen Meßergebnisse quantitativ und qualitativ auswerten kann. Die Ionenmenge, die von einem einzelnen Teilchen erzeugt wird, ist jedoch so klein, daß sie nur mit Instrumenten mit extremer Ladungsempfindlichkeit gemessen werden kann. Es können aber nur die von α- und H-Teilchen gebildeten Ionenmengen noch gut nachgewiesen werden, nicht die von β-Teilchen, da deren spezifische Ionisation nur etwa $^1/_{1000}$ derjenigen der α-Teilchen ist.

Mit Einführung des Geigerschen Spitzenzählers[1]) und des Geiger-Müllerschen Zählrohres[2]) in die Meßtechnik wurde die Stoßionisation zur Verstärkung der primär erzeugten Ionenmengen herangezogen. Es können mit diesen die Wirkungen einzelner Korpuskeln, auch einzelner β-Teilchen,

[1]) H. Geiger, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 534, 1913.
[2]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929.

unter Anwendung weniger empfindlicher Meßinstrumente nachgewiesen werden. Die Zähler besitzen jedoch den Nachteil, daß bei ihnen die Verstärkung der primär erzeugten Ionen nicht proportional vor sich geht. Bei jedem Eintritt eines Teilchens in die Zählkammer wird, infolge des extrem hohen Feldes an der Spitze oder an dem dünnen Zähldrahte, eine selbständige Entladung ausgelöst, die sofort wieder abreißt. Es gibt daher im angeschlossenen Elektrometer Ausschläge von annähernd gleicher Größe, die keinen Schluß auf die ursprünglich vorhandene Ionenmenge zulassen. Es lassen sich zwar die Wirkungen von α- und β-Teilchen unterscheiden, indem die Zähler unterhalb einer gewissen Spannung nur auf α-Teilchen ansprechen und nach Überschreiten dieser Grenze auch auf β-Teilchen. Treten beide nebeneinander auf, so erkennt man die α-Teilchen an den etwa zwei- bis fünfmal so großen Ausschlägen. Schwierig ist es aber z. B., die Ausschläge, die durch α-Teilchen und durch H-Teilchen hervorgerufen werden, voneinander zu unterscheiden.

Es liegt nun der Gedanke nahe, die Verstärkung durch Stoßionisation nicht so weit zu treiben, daß selbständige Entladung einsetzt, und dann mit empfindlicheren Meßinstrumenten als sie sonst bei den Zählern verwendet werden, die übergegangenen Ladungen nachzuweisen. Nach der Townsendschen Theorie der Stoßionisierung[1]) muß unterhalb der Entladungsgrenze die Anzahl der Ionen nach der Verstärkung proportional der primär vorhandenen sein. Geiger und Klemperer[2]) geben in einer Arbeit über den Spitzenzähler an, daß auch für diesen ein Bereich existiert, in dem er proportional verstärkt. Er wird als Multiplikationsbereich bezeichnet, und die Verfasser geben an, daß in ihm die Proportionalverstärkung im Maximum bis zum Faktor 10^4 geht. Auch bei dem Zählrohre gibt es einen Spannungsbereich, in dem es proportional verstärkt[3]).

Gelingt es nun, bis zum obigen Faktor proportional zu verstärken, so erhält man noch bei einem Drucke von $^1/_{10}$ Atmosphäre etwa dieselbe Ionenmenge von einem schnellen β-Teilchen, wie sie von einem α-Teilchen bei Normaldruck erzeugt wird. Es müßten also auf diesem Wege mit einem entsprechend empfindlichen Instrumente auch einzelne β-Teilchen durch Proportionalverstärkung nachzuweisen sein.

In vorliegender Arbeit ist an der Ionisation einzelner α-Teilchen in Luft die Verstärkung durch Stoßionisierung unterhalb der Entladungsgrenze untersucht worden. Die Versuchsbedingungen wurden so gewählt,

[1]) J. S. Townsend, Handbuch der Radiologie, Bd. 1.
[2]) H. Geiger u. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928.
[3]) H. Geiger, Handb. d. Phys. 2. Aufl., XXII [2], S. 103.

daß ein homogenes Feld zwischen ebenen Elektroden und eine gut definierte primäre Ionisationsstrecke vorlagen. Als Meßinstrument diente das Hoffmannsche Vakuum-Duantenelektrometer[1]).

Die Versuchsanordnung. Die verwendete Apparatur wird in Fig. 1 im Schnitt dargestellt. In der kreisförmigen Grundplatte ist zentral der Bernsteinisolator eingekittet, der den rechteckigen Auffänger mit den Maßen $4 \times 20\ mm^2$ trägt. Der Auffänger ist mit einem entsprechend geformten, geerdeten Schutzringe umgeben; der Abstand zwischen beiden beträgt etwa 0,3 mm. Beide sind nach der Montage zusammen abgeschliffen worden, so daß sie genau in einer gemeinsamen Ebene liegen. Auf diese

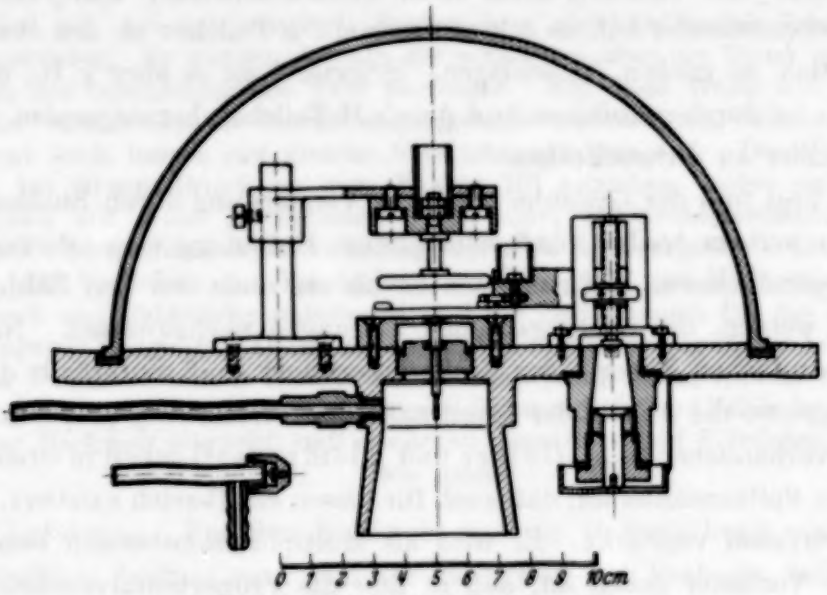


Fig. 1. Schnitt durch die Apparatur.

Weise wird erreicht, daß das Feld auch am Rande des Auffängers weitgehend homogen ist. Die kreisförmige Gegenelektrode wird isoliert von einem Halter seitlich getragen.

An dem rechts in der Figur sichtbaren Schraubentriebe, der durch einen Schliff von außen betätigt werden kann, ist ein engmaschiges Drahtgitter isoliert befestigt. Auf die Bedeutung des Gitters wird später noch eingegangen.

Die α-Teilchen wurden senkrecht zur Zeichenebene in der Längsrichtung des Auffängers eingestrahlt. Wegen der verhältnismäßig langsamen Einstellung des Duantenelektrometers konnten nur etwa 30 Teilchen pro Stunde aufgelöst werden, außerdem durfte nur ein eng begrenztes

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **13**, 480, 1029, 1912.

Bündel α-Teilchen ohne große Streuung in das Feld gelangen. Es wurden deshalb die α-Strahlen in einer sogenannten α-Strahlenkanone, welche in Fig. 1 gesondert gezeichnet ist, ausgeblendet. Die beiden Blenden haben einen Durchmesser von 0,5 mm und die vordere ist mit einer Glimmerfolie von 10 mm Luftäquivalent verschlossen. Die Blendenöffnungen sind trichterförmig erweitert, um ihre Tiefe und damit die Randstreuung der Teilchen herabzusetzen. Das Po-Präparat sitzt in einer Kappe, die luftdicht am Ende der Kanone aufgeschraubt ist. Ein durch die Grundplatte geführter Pumpstutzen erlaubte eine von der übrigen Apparatur unabhängige Evakuierung der Kanone.

Das Ganze ist durch eine Kupferhalbkugel mit 20 cm Durchmesser luftdicht abgeschlossen. Um einen möglichst konstanten Druck in der Kammer zu erzielen, wurde ihr ein Ausgleichsgefäß von 10 Liter Inhalt parallel geschaltet. Der Druck wurde mit einem Mac Leod-Manometer gemessen, das nach oben verlängert ist, so daß noch Drucke bis zu 70 mm auf $^1/_{10}$ mm genau gemessen werden konnten. Kammer, Ausgleichsgefäß und Manometer waren durch verblasene oder mit Pizein verkittete Glasrohre verbunden. Der eingestellte Luftdruck änderte sich während einer Registrierung von 15 bis 20 Stunden nicht meßbar, wenn man von Druckschwankungen absieht, die durch Temperaturänderungen hervorgerufen wurden.

Die Spannung lieferte eine Batterie kleiner Akkumulatoren, die mit ihrem positiven Pol am Gehäuse der Kammer und mit dem negativen an der oberen Kondensatorplatte bzw. am Gitter unter Zwischenschaltung eines Schutzwiderstandes von 200000 Ohm lag. Parallel zum Kondensator lag zur Kontrolle der Spannung ein Quadrantenelektrometer in Nadelschaltung. Als Spannungsquelle für die Quadranten diente ein Normalelement.

Neben der Kontrolle der Spannung diente das Quadrantenelektrometer noch einem anderen Zwecke. Beim Ändern der Versuchsbedingungen kam es sehr leicht vor, daß für einen bestimmten Druck die Spannung zu hoch gewählt worden war und so eine selbständige Entladung einsetzte. Im Moment des Durchschlages sank wegen des hohen Schutzwiderstandes die Spannung am Kondensator stark ab, und auf das System des Elektrometers ging dann eine derartig große Ladung über, daß der Faden infolge der großen Systemschwankungen an der Wand anklebte. Es mußte darauf das Elektrometer geöffnet werden, um das System wieder frei zu bekommen, wobei die Gefahr des Zerreißens für den nur 3 μ starken Faden

sehr groß war. Danach mußte auch jedesmal eine neue Ladungseichung vorgenommen werden.

Es wurde nun in Zukunft folgendermaßen vorgegangen: Bei geerdetem Duantenelektrometer wurde die Spannungsquelle vom Kondensator getrennt und die Versuchsbedingungen geändert. Dann wurde die Spannung wieder angelegt und dabei der Lichtzeiger des Quadrantenelektrometers beobachtet. Falls er sich bewegte, war anzunehmen, daß eine Entladung eingesetzt hatte, die eine konstante Kondensatorspannung nicht zustande kommen ließ. Das System des Duantenelektrometers wurde in solchen Fällen erst dann frei gemacht, nachdem die Versuchsbedingungen so geändert waren, daß der Lichtzeiger des Quadrantenelektrometers auch nach Verlauf einiger Minuten noch in Ruhe blieb; denn nun war Gewähr dafür vorhanden, daß keine selbständige Entladung eingesetzt hatte.

Die Bedeutung des Gitters. Zunächst wurden Versuche ohne das Gitter angestellt, die Resultate waren jedoch unbefriedigend, da bei Verstärkung des durch die α-Teilchen hervorgerufenen Ionisationseffektes die Elektrometerausschläge eine große Streuung aufwiesen, obgleich sie ohne Verstärkung vollkommen gleichmäßig waren. Diese Unregelmäßigkeit in der Verstärkung ist darauf zurückzuführen, daß die α-Teilchen nicht immer in gleicher Höhe über dem Auffänger eingestrahlt wurden, da ihre geometrische Streuung, gegeben durch die Dimensionen der Kanone, am Ende des Auffängers $\pm$ 0,5 mm beträgt. Auf diese Weise haben die Ionen nicht immer den gleichen Weg bis zu den Elektroden zurückzulegen und der Verstärkungsfaktor muß sich bei den einzelnen Stößen ändern. Da in erster Linie die Elektronen zur Stoßionisierung beitragen, ist auch die erzielte Verstärkung in der Hauptsache von der Länge des Weges der Elektronen zur Anode abhängig, und falls dieser nicht immer genau der gleiche ist, kann bei den einzelnen α-Stößen nicht dieselbe Verstärkung eintreten.

Es muß die Strecke, längs der die Elektronen im Felde beschleunigt werden, bis auf kleinste Bruchteile eines Millimeters immer dieselbe sein. Diese Forderung konnte nicht durch einfaches Ausblenden der α-Teilchen erfüllt werden, weil bei zu kleiner Blende eine zu große Randstreuung der Teilchen eintritt. Es wurden deshalb die α-Teilchen über das Drahtgitter geschossen, welches das beschleunigende Feld begrenzte.

Das Gitter, welches zunächst aus einer ringförmigen Blende, die mit Drähten von 0,03 mm Dicke in Abständen von 0,25 mm bespannt war, bestand, wurde so am Schraubentriebe angebracht, daß die α-Teilchen senkrecht zur Drahtrichtung flogen. Durch diese Flugrichtung der Teilchen wurde

der Einfluß der Unregelmäßigkeit des Feldes in der Umgebung der Gitterdrähte ausgeschaltet. Der Grundriß in Fig. 2 zeigt den Auffänger mit Schutzring, darüber das Gitter und rechts davon die α-Strahlenkanone.

Zwischen obere Kondensatorplatte und Gitter wurde anfangs eine Hilfsspannung gelegt, die die Aufgabe haben sollte, die Elektronen bis zum Gitter zu treiben. Diese Hilfsspannung erwies sich aber nach einigen Versuchen als unnötig, da der Durchgriff des starken Feldes durch das Gitter für das Heranziehen der Elektronen genügte. Auch ein schwaches Gegenfeld mit 1 Volt Spannung übte keinen Einfluß auf das Abscheiden der Ionen aus. Deshalb wurde dann die obere Platte auf dasselbe Potential gebracht wie das Gitter.

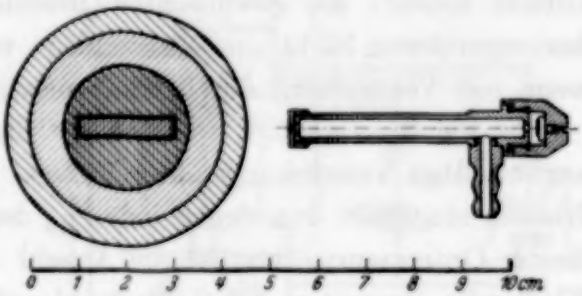


Fig. 2.
Grundriß von Auffänger, Gitter und Kanone.

Schließlich wurden obere Kondensatorplatte und Gitter zu einem Ganzen vereinigt, um den Aufbau zu vereinfachen und die Herstellung des Gitters auch bei noch kleineren Drahtabständen zu erleichtern. Ein kleiner Messingblock mit den Maßen $30 \times 15 \times 5\ mm^3$ erhielt in der Längsachse eine Bohrung von 3 mm Durchmesser. Außerdem wurde in den Block eine Vertiefung, 25 mm lang, 6 mm breit und 4 mm tief eingefräst, die als Ionisationsraum für die α-Strahlen dient, welche in Richtung der Längsachse durch die 3 mm-Bohrung eintreten können. Nachdem auf die beiden Längsseiten ein Gewinde mit $^1/_6$ mm Steigung geschnitten worden war, wurde der Block mit dem Draht von 0,03 mm Durchmesser bewickelt. Über der Vertiefung befand sich nun ein sehr engmaschiges und regelmäßiges Gitter.

Um die Stellung der Skalentrommel am Schliff beim Abstand Null des Gitters vom Auffänger festzustellen, wurde hinter dem Gitter in Höhe des Auffängers eine Lichtquelle aufgestellt und das Gitter durch Drehen der Trommel vorsichtig gesenkt bis es Auffänger und Schutzring gerade berührte, was mit Hilfe der Lichtquelle einwandfrei festgestellt werden konnte. Der Fehler, der hierbei auftrat, betrug etwa $\pm$ 0,02 mm.

Der Vorgang beim Eintritt eines α-Teilchens oberhalb des Gitters ist folgender: Die erzeugten Elektronen werden durch den Durchgriff des starken Feldes zum Gitter herangezogen, dabei bleibt aber ihre Geschwindigkeit so klein, daß keine Stoßionisierung stattfinden kann. Erst nach dem Passieren des Gitters gelangen sie in das beschleunigende Feld, in dem

sie dann immer denselben Weg zurücklegen, also auch immer derselbe Verstärkungsfaktor auftreten muß. Ein weiterer großer Vorteil, der mit Einführung des Gitters erreicht wurde, ist der, daß nun das ganze Feld für die Verstärkung ausgenutzt werden kann, während früher nur ein Teil davon in Frage kam. Außerdem kann nun der Kondensatorabstand (Abstand des Gitters vom Auffänger) kleiner gemacht werden als die Streuung der α-Teilchen beträgt und so infolge des kleinen Abstandes bei verhältnismäßig niedriger Spannung eine hohe Feldstärke erzielt werden.

Die Versuchsergebnisse nach Einführung des Gitters. Der Einbau des Gitters brachte die gewünschten Resultate: Die durch die α-Teilchen hervorgerufenen Elektrometerausschläge waren jetzt einander gleich, auch wenn mit Verstärkung durch Stoßionisation gearbeitet wurde.

In Fig. 3 ist gezeigt, wie sich die Streuung der Ausschläge mit dem angewandten Verstärkungsfaktor ändert. Es sind hier die Ausschläge in Klassen eingeteilt, von denen jede $^1/_{10}$ des mittleren Ausschlages umfaßt. In der Ordinatenrichtung ist die Anzahl der Ausschläge in den einzelnen Klassen in Prozenten der Gesamtzahl aufgetragen.

Die erste Verteilungskurve gibt ein Maß für die Streuung ohne Verstärkung, die zweite beim Verstärkungsfaktor 1470. Es tritt also bis zu diesem Faktor kaum eine Änderung ein und die Meßgenauigkeit leidet durch die Verstärkung nicht. Erst wenn der Faktor 10^4 annähernd erreicht ist, nimmt die Streuung zu, wie die dritte Kurve zeigt. Diese Zunahme ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei diesem hohen Verstärkungsgrade in erheblichem Maße Oberflächenionisation durch die positiven Ionen stattfindet, die infolge der seitlichen Streuung der α-Teilchen nicht immer an der gleichen Stelle der Kathode vor sich geht und bei verschiedener Oberflächenbeschaffenheit des Materials verschieden stark einsetzt. Die vierte Kurve zeigt die Verteilung der Ausschläge bei Verstärkung ohne Gitter, und zwar bei dem sehr kleinen Verstärkungsfaktor 30. Die prozentuale Häufigkeit der Stöße ist hier über einen großen Bereich fast gleichmäßig verteilt, ohne ein deutliches Maximum zu zeigen.

Ein Verlust an Primärelektronen durch das Gitter, die etwa zu den Drähten wanderten, trat nicht ein, wie durch Kontrollmessungen festgestellt wurde. Zu diesem Zwecke wurde bei einem Drucke von 380 mm und bei konstanter Feldstärke von 1600 Volt/cm die Anzahl der Primärelektronen gemessen, und zwar erstens, indem die α-Teilchen oberhalb des Gitters und zweitens indem sie unterhalb eingeschossen wurden. Die Elektronen mußten also im ersten Falle das Gitter passieren, im zweiten Falle nicht. Die Elektrometerausschläge blieben jedoch beidemal die

gleichen, was nur dann der Fall sein konnte, wenn im ersten Falle keine Elektronen zum Gitter übertraten.

Die Meßmethodik. Die Empfindlichkeit des Elektrometers mußte bei den verschiedenen Meßreihen dauernd geändert werden, um die jeweiligen Ausschläge bei den einzelnen α-Stößen in den Grenzen 5 und 15 mm zu halten. Die höchste Empfindlichkeit betrug 3000 Elementarquanten pro Millimeter und die geringste 500000. Bei den niedrigen Empfindlichkeiten

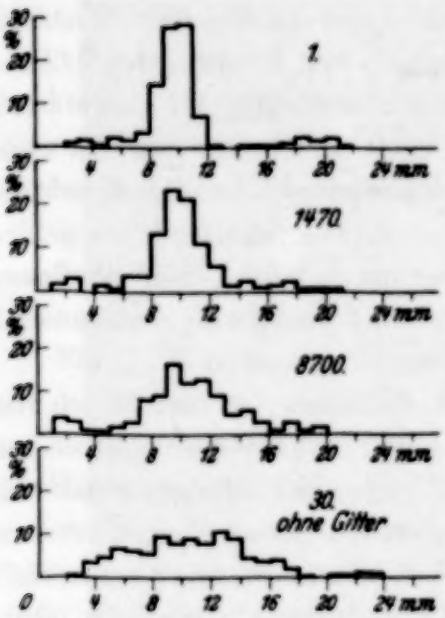


Fig. 3. Abhängigkeit der Streuung der Ausschläge vom Verstärkungsfaktor.

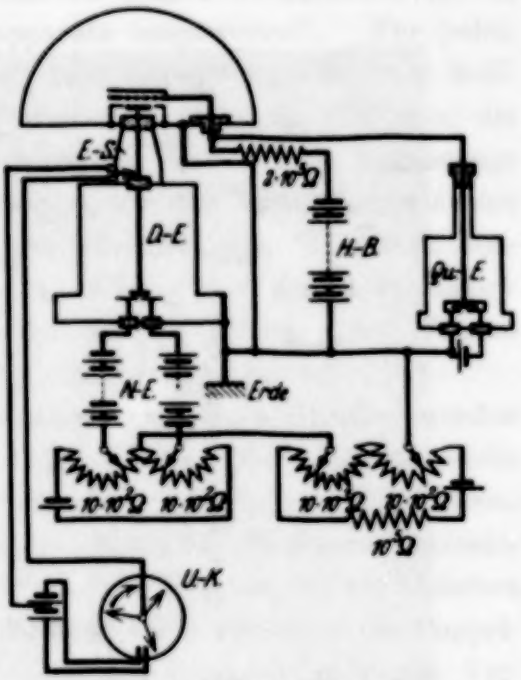


Fig. 4. Schaltungsschema.
D.-E. = Duanten-Elektrometer; E.-S. = Erdschalter; N.-E. = Normalelemente; U.-K. = Uhrkontakt; H.-B. = Hochspannungsbatterie; Qu.-E. = Quadranten-Elektrometer.

bis etwa 10000 wurde die Änderung durch An- und Abschalten von Normalelementen vorgenommen, während von 10000 ab die Duantenspannungen in Intervallen von 0,1 Volt erhöht werden konnten. Zu diesem Zwecke war als Spannungsteiler ein Zweikurbelwiderstand mit je zehnmal 100 Ohm an 2 Volt gelegt und mit den Normalelementen in Serie geschaltet. Das Schaltungsschema der Apparatur ist in Fig. 4 dargestellt.

Beim größten Teile der Registrierungen wurde das Elektrometer durch einen Uhrkontakt in Intervallen von 20 Minuten geerdet, um den Lichtzeiger, der inzwischen über das Papier gewandert war, auf seinen Ausgangspunkt zurückzuführen und die Spannung zwischen Auffänger und Gitter wieder auf den alten Betrag zu bringen. In Fig. 5 ist der Ausschnitt aus

einem Registrierblatt wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen waren dabei folgende: Der Abstand des Gitters vom Auffänger $d = 1{,}5$ mm, Luftdruck $p = 48$ mm, Feldstärke $E = 5040$ Volt/cm und die Elektrometerempfindlichkeit 100000 E.-Qu./mm.

Der Elektrometerausschlag geht von oben nach unten und die zeitliche Aufeinanderfolge der Stöße von links nach rechts.

Die Auswertung der Registrierung und die Bestimmung des mittleren Wertes für den Ausschlag nach der noch zu beschreibenden Methode ergab

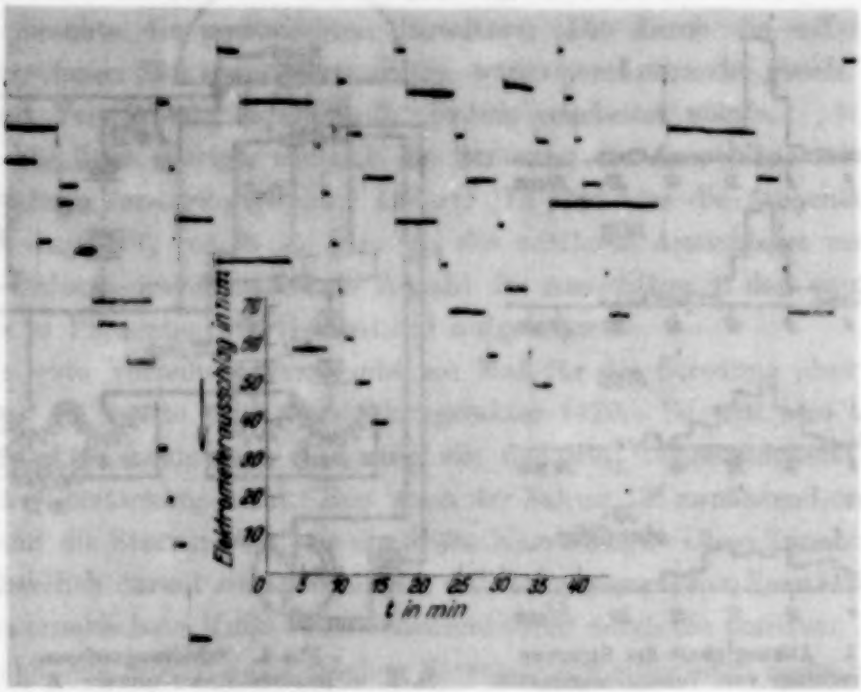


Fig. 5. Ausschnitt aus einer Registrierung.

$1{,}18 \cdot 10^6$ Ionen. Die Po-α-Teilchen haben am Anfang ihrer Reichweite eine spezifische Ionisation von rund 27000 Ionen pro Zentimeter. Da in vorliegendem Falle, wegen des geringen Druckes, die Ionen über dem Auffänger noch im ersten Drittel ihrer Bahn erzeugt werden, kann man diesen Wert für die Berechnung des Verstärkungsfaktors zugrunde legen. Bei 48 mm Druck ist die Anzahl der Primärionen auf 2 cm Weg also rund 3400, daraus ergibt sich für den Verstärkungsfaktor etwa 350.

Wegen der geringen Empfindlichkeit des Elektrometers sind die erhaltenen Kurvenzüge sehr regelmäßig und nicht verwackelt. Es war daher leicht möglich, die Ausschläge sehr genau auszumessen. Man erkennt an den treppenartigen Kurven die Gleichmäßigkeit der einzelnen Ausschläge. Ab und zu treten auch sehr kleine Stöße auf, die auf Verseuchungsteilchen

zurückzuführen sind. Da sie in beliebiger Richtung durch die Kammer fliegen, werden ihre Ladungen nicht maximal verstärkt. Sie wurden beim Auswerten der Registrierungen nicht berücksichtigt. Traten zwei Teilchen in Zeitabständen in die Kammer ein, die kleiner waren als das Auflösungsvermögen des Elektrometers, so traten sie als Doppelstoß auf der Registrierung hervor und konnten leicht von den anderen Stößen unterschieden werden.

Die Registrierungen wurden mit dem von G. Hoffmann konstruierten, schon mehrfach beschriebenen Meßapparate ausgewertet[1]). Für jeden Elektrometerausschlag ergab sich auf dem Auswertungsblatt ein Meßpunkt; entsprechend der Gleichmäßigkeit der Ausschläge bildeten die Punkte eine Häufungsstelle um einen Wert, der der mittleren Ionenmenge eines α-Stoßes entsprach. Die Punktmengen auf den Auswertungsblättern wurden in gleiche Klassen eingeteilt, die jedesmal einem Millimeter Ausschlag auf der Registrierung entsprachen. Also je nach der Elektrometerempfindlichkeit umfaßte eine solche Klasse eine größere oder kleinere Ionenmenge; prozentual blieb sie jedoch immer dieselbe.

Für die Berechnung der mittleren Ionenmenge eines α-Stoßes wurden nur die Klassen berücksichtigt, die um die mit der größten Häufungsstelle der Meßpunkte herumlagen, und zwar insgesamt 2 bis 5, je nach der Breite der Häufungsstelle. Diejenigen Meßpunkte, die weiter von diesem Maximum entfernt lagen, konnten unberücksichtigt bleiben, da es sich bei den kleineren Stößen um Verseuchungsteilchen handelte und bei den größeren um Doppelstöße oder um gleichzeitiges Eintreten eines α-Teilchens und eines Verseuchungsteilchens.

Die Berechnung der mittleren Ionenmenge für die einzelnen Kurvenpunkte wurde nach folgender Formel durchgeführt:

$$I = \frac{\sum N_i \cdot I_i}{\sum N_i},$$

worin N_i die Anzahl der Teilchen in den einzelnen Klassen bedeutet und I_i die Ionenmengen, die der Mitte einer jeden Klasse entsprechen. I ist dann die mittlere Ionenmenge eines α-Stoßes.

Durchführung der Verstärkung bis nahe an die Entladungsgrenze. Das erste Ziel der Arbeit war, eine möglichst große Proportionalverstärkung der Ionisierungswirkung einzelner α-Teilchen zu erreichen. Durch Änderung von Luftdruck, Feldstärke und Abstand der Elektroden konnte die Ver-

[1]) H. Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 668, 1928; K. Diebner, ebenda **77**, 584, 1932.

stärkung bis dicht an die Grenze der selbständigen Entladung getrieben werden. Durch Feinregulierung des Gitterabstandes mittels des Schraubentriebes war es möglich, die Feldstärke und damit die Verstärkung nahe dieser Grenze um ganz geringe Beträge zu erhöhen. Es bewirkte z. B. bei sehr hohen Verstärkungsgraden eine Abstandsverminderung um nur 0,01 mm, bei gleichbleibender Spannung und gleichem Druck, schon eine Verdopplung der Verstärkung. So konnte also zwangsläufig der Verstärkungfaktor bis zu seinen Maximum erhöht werden.

Um Teilchen nachzuweisen, deren spezifische Ionisation geringer ist als die der α-Teilchen, kommen die unteren Druckgebiete nicht in Frage, da hier die Anzahl der primären Ionen zu klein ist, um bei jedem Stoß dieselbe Menge über dem Auffänger zu erhalten. So hätte man z. B. bei schnellen β-Teilchen bei einem Druck von $^1/_{100}$ Atmosphäre nur etwa ein Ion auf 2 cm Ionisationsweg. Es wurde deshalb besonders das Gebiet um 60 mm Druck untersucht, um eventuell auch β-Teilchen mit der Apparatur nachzuweisen. Die Verstärkung wurde hier bis zum maximal erreichbaren Werte gesteigert. Dieser Druck ist genügend groß, um auch von β-Teilchen stets dieselbe durchschnittliche Primärionenmenge zu erhalten, andererseits reichte die zur Verfügung stehende Spannung noch aus, ein genügend starkes Feld zu erhalten, ohne den Abstand zwischen Gitter und Auffänger zu sehr zu verringern. Er betrug bei den folgend beschriebenen Versuchen im Minimum $d = 1{,}53$ mm. Die Messungen wurden bei einem Druck von 60,4 mm durchgeführt, die Spannung betrug 945 Volt und die größte Feldstärke 6180 Volt/cm.

Die Verstärkung wurde so weit getrieben, daß bei Stoße eines α-Teilchens eine Ladung von 40 bis $50 \cdot 10^6$ Ionen überging, also ein Verstärkungsfaktor von etwa 9500 erreicht wurde. Ein β-Teilchen mit etwa 90% Lichtgeschwindigkeit, das bei 760 mm auf 20 mm Weg etwa 100 Ionen erzeugt, würde also in diesem Falle rund 75000 erzeugen. Bei einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 25000 E.-Qu. würde also ein β-Teilchen einen Ausschlag von etwa 3 mm ergeben, ein α-Teilchen ergäbe unter denselben Bedingungen einen Ausschlag von etwa 2 m.

Bei der Durchführung dieser Versuche wurde folgendermaßen verfahren: Zunächst wurde das Elektrometer unempfindlich gemacht, und zwar auf 500000 E.-Qu. eingestellt. Dann wurde durch Ändern der Versuchsbedingungen die Verstärkung so weit getrieben, daß ein α-Teilchen einen Ausschlag von 8 bis 10 cm ergab. Diese großen Ausschläge konnten natürlich nicht registriert werden, da nach einem Stoß sich der Auffänger durch die übergegangene Ladung zu stark entladen hatte, die Feldstärke

also geringer war als vor dem Stoß. Dicht an der Grenze der selbständigen Entladung, wo diese Versuche durchgeführt wurden, bewirkt aber schon eine sehr geringe Änderung der Feldstärke eine große Änderung der Verstärkung. Die nächsten Stöße ergaben schon bedeutend kleinere Ausschläge als der erste, etwa nur $^1/_2$ oder $^1/_3$ davon. Bei einem Stoß mit 10 cm Elektrometerausschlag ging eine Ladung von $50 \cdot 10^6$ E.-Qu. über. Die Kapazität zwischen Gitter und Auffänger betrug 0,417 cm. Eine Ladung von 7000 E.-Qu. bewirkt bei 1 cm Kapazität eine Spannungsänderung von 1 Millivolt, bei vorliegender Kapazität rufen aber schon 2900 E.-Qu. dieselbe Spannungsänderung hervor. Bei einem Ladungsübergang von $50 \cdot 10^6$ Ionen tritt also ein Spannungsabfall von rund 17 Volt auf und damit eine Feldstärkenänderung um etwa 110 Volt/cm. Es wurden deshalb diese großen Ausschlägen nur auf einer Mattscheibenskale beobachtet und nach jedem Stoß das Elektrometer geerdet, so daß die Feldstärke immer wieder ihren Maximalwert annahm.

Nachdem in die Kanone Luft eingelassen worden war, so daß die α-Strahlung unterbrochen wurde, wurde die Empfindlichkeit des Elektrometers auf 25000 E.-Qu. heraufgesetzt. Jetzt besaß die Verstärkeranordnung die Empfindlichkeit, bei der etwa 5 Primärionen einen Ausschlag von 2 mm ergeben mußten. Wollte man mit dieser Empfindlichkeit registrieren, so war natürlich die Gefahr groß, daß durch einen einzigen α-Stoß, herrührend von der Verseuchung der Kammer, der Lichtzeiger über das Papier hinauslief. Es war deshalb notwendig, den Verseuchungseffekt auf ein Minimum herabzusetzen. Aus diesem Grunde wurde das Innere der Kammer, vor allem Auffänger und Schutzring, mit Putzpomade sorgfältig gereinigt und poliert. Da auch die Gitterdrähte und ihr Träger zum großen Teil zur Verseuchung beitrugen, mußten auch sie geputzt werden. Bei der beschriebenen Konstruktion des Gitters war dies möglich. Zuerst wurde der Träger des Drahtes gereinigt und während des Aufwickelns der Draht selbst, wobei darauf geachtet wurde, daß nachträglich keine Berührung mit einem anderen, eventuell verseuchten Gegenstande stattfand.

Der Nachweis von β-Teilchen durch Proportionalverstärkung. Im folgenden wird an Hand dreier Registrierungen das Verhalten des Elektrometers bei der Zunahme des elektrischen Auflösungsvermögens der Anordnung gezeigt und der Beweis gebracht, daß es möglich ist, auch β-Teilchen durch Proportionalverstärkung nachzuweisen.

Die drei Registrierungen sind bei demselben Druck von 60,4 mm nacheinander aufgenommen worden, die Kammer wurde dabei nicht geöffnet, so daß sich der Verseuchungseffekt nicht ändern konnte.

Die in Fig. 6 wiedergegebene Registrierung ist bei einem Gitterabstande von 1,57 mm und einer Spannung von 945 Volt aufgenommen worden. Es wurden α-Teilchen eingestrahlt und die Elektrometerempfindlichkeit betrug 500000 E.-Qu./mm. Die gleichmäßigen Ausschläge entsprechen einer Ionenmenge von $7{,}5 \cdot 10^6$, der Verstärkungsfaktor ist also etwa 1900.

Die Teile der Kurve, in denen kein Stoß erfolgt ist, verlaufen sehr ruhig und der Zeitachse nahezu parallel, und man vermutet in ihnen nicht

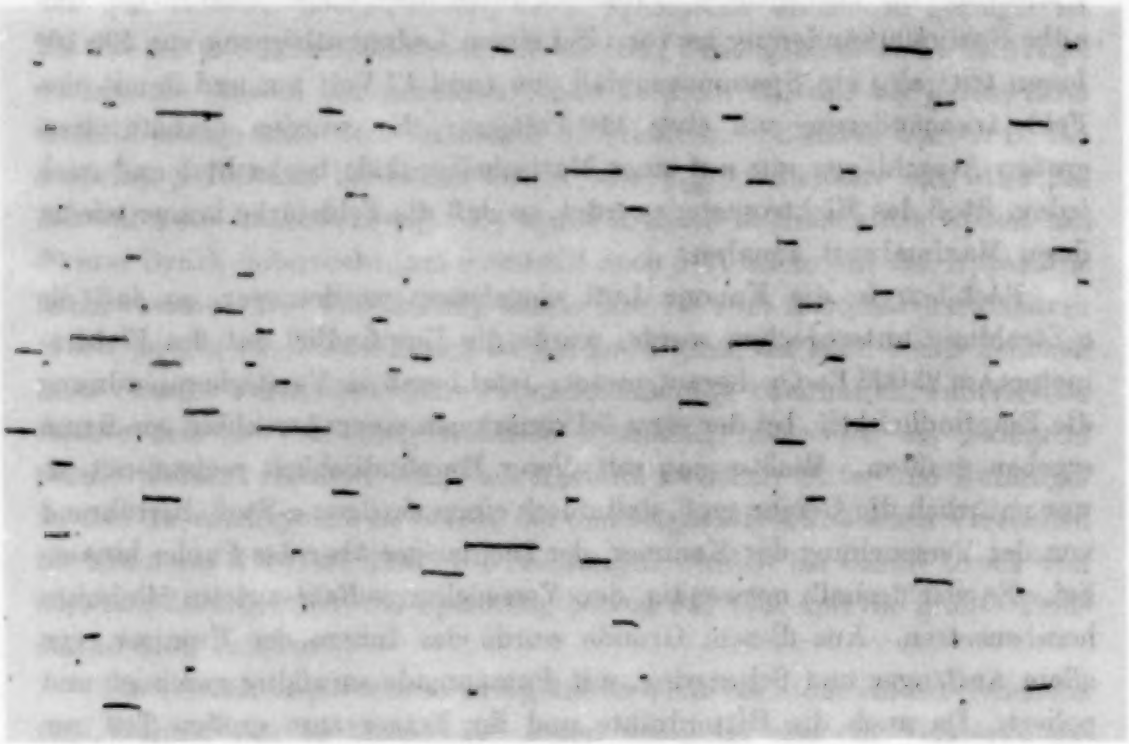


Fig. 6.
Registrierung beim Verstärkungsfaktor 1900 mit Einstrahlung von α-Teilchen. 500000 E.-Qu./mm.

die zahlreichen Stöße, die später bei 100fachem Auflösungsvermögen der Anordnung hervortreten.

In Fig. 7 ist ein Abschnitt aus der darauf folgenden Registrierung gezeigt, die bei derselben Feldstärke, also auch bei demselben Verstärkungsfaktor, aufgenommen worden ist, aber ohne Einstrahlung von α-Teilchen und mit einer Elektrometerempfindlichkeit von 25000 E.-Qu./mm. Das elektrische Auflösungsvermögen ist also um den Faktor 20 gesteigert.

Der Lichtzeiger, der bei der vorigen Registrierung fast ruhig war, zeigt jetzt einen scheinbar stetigen Gang, der von einigen längeren Stößen unter-

brochen ist. Bei genauem Hinsehen erkennt man aber, daß sich dieser Gang aus zahlreichen kleinen Ausschlägen zusammensetzt.

Deutlich treten diese Ausschläge in der nächsten Registrierung in Fig. 8 hervor, bei der der Verstärkungsfaktor durch Senken des Gitters um 0,04 mm auf 9500 erhöht worden ist. Das Auflösungsvermögen der Anordnung ist jetzt so groß, daß fünf Primärionen einen Ausschlag von 2 mm ergeben müssen.

Die zahlreichen kleinen Stöße, die eine Länge von 1 bis 15 mm haben, können nicht durch α-Teilchen hervorgerufen worden sein, da sie dann

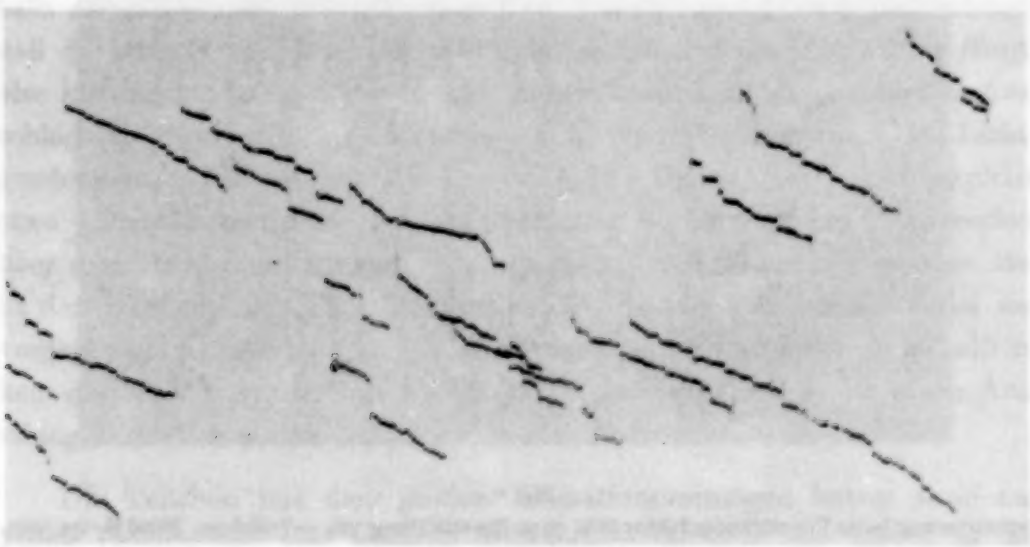


Fig. 7.
Registrierung beim Verstärkungsfaktor 1900 ohne Einstrahlung von α-Teilchen. 25000 E.-Qu./mm.

von ganz anderer Größenordnung sein müßten. Der Ausschlag zwischen den mit *A* und *B* bezeichneten Punkten, der eine Länge von 10 cm hat, könnte durch ein α-Teilchen bedingt sein, jedoch auch nur durch ein solches, das nur einen kleinen Weg oberhalb des Gitters zurückgelegt hat und deshalb nur wenig verstärkt worden ist. An der mit *C* bezeichneten Stelle beginnt ein sehr großer Ausschlag, auch durch ein α-Teilchen verursacht, für den das Registrierblatt nicht mehr ausgereicht hat. Nach dem Erden des Elektrometers, das alle 20 Minuten erfolgte, hat der Lichtzeiger wieder im Punkte *D* eingesetzt.

Man sieht also, daß die in sehr geringer Anzahl auftretenden α-Stöße Ausschläge von ganz anderer Größenordnung hervorrufen, als die Mehrzahl der vorhandenen aufweist. Sie können also nur von β-Teilchen herrühren, und zwar wegen der Länge der Stöße zum größten Teil von solchen mit

geringer Geschwindigkeit; denn für ein β-Teilchen, das bei Normaldruck 50 Ionen pro Zentimeter erzeugt, dürfte der Ausschlag im Höchstfalle nur

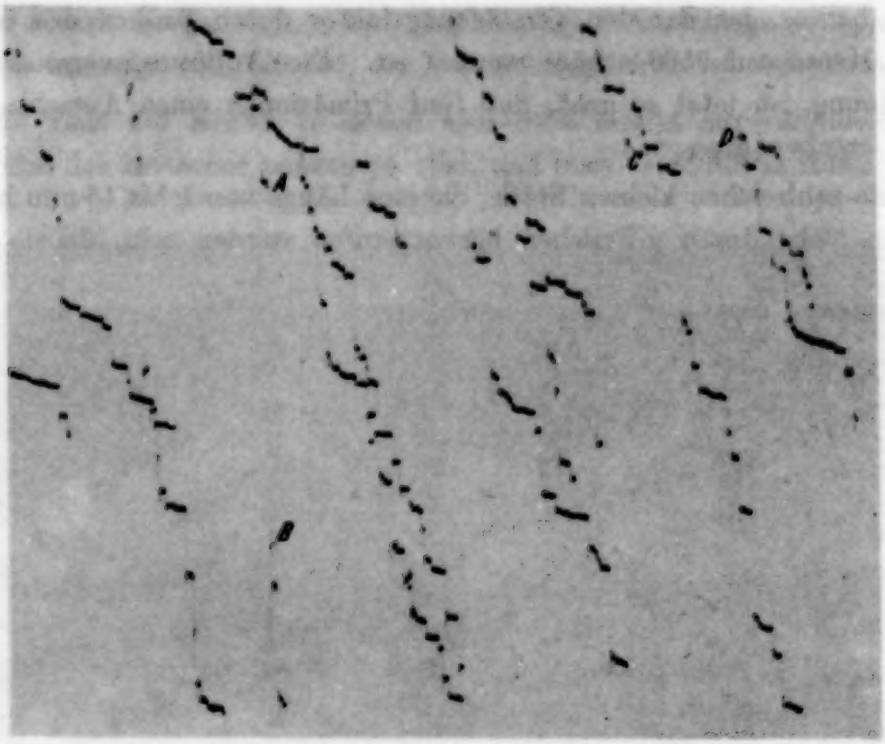


Fig. 8.
Registrierung beim Verstärkungsfaktor 9500 ohne Einstrahlung von α-Teilchen. 25000 E.-Qu./mm.

3 mm betragen. Die Teilchen werden sehr wahrscheinlich durch die Umgebungsstrahlung und durch Höhenstrahlung aus den Kammerwänden als Sekundärelektronen ausgelöst.

Der Größenordnung nach ist die Länge der in Fig. 8 auftretenden Stöße so, wie sie nach der spezifischen Ionisation der β-Teilchen bei verschiedenen Geschwindigkeiten zu erwarten ist.

Folgende Tabelle nach Lenard-Buchmann[1]) gibt den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit β der Teilchen und ihrem Ionisationsvermögen I pro Zentimeter an.

Wie man aus der Tabelle sieht, läßt sich das Auftreten der großen Stöße durch langsame β-Teilchen erklären, die ein hohes Ionisationsvermögen besitzen. Da die unterhalb des Gitters erzeugten Ionen fast gar keine Verstärkung erfahren, so werden die Ausschläge auf der Registrierung

[1]) Handb. d. Phys. XXII [2], S. 56.

β	I/cm	β	I/cm	β	I/cm
0,024	7700	0,25	580	0,65	111
0,03	7500	0,30	400	0,70	95
0,04	5000	0,35	308	0,75	80
0,05	3200	0,40	250	0,80	69
0,07	2500	0,45	210	0,85	59
0,10	2100	0,50	180	0,90	50
0,15	1500	0,55	152	0,95	45
0,20	1000	0,60	131	0,99	41

zum größten Teil von solchen Teilchen stammen, die in dem Raume oberhalb des Gitters ausgelöst worden sind. Auch wenn man berücksichtigt, daß davon nur ein Bruchteil in der Längsrichtung des Auffängers fliegt, also maximalen Ionisationsweg von 20 mm besitzt, ist die Größe der Ausschläge noch erklärlich. Nimmt man z. B. ein β-Teilchen mit 30% Lichtgeschwindigkeit an, so erzeugt dies bei einem Druck von $^1/_{10}$ Atmosphäre etwa 4 Primärionen/mm. Die am häufigsten vorkommenden Flugstrecken über dem Auffänger bewegen sich zwischen 4 und 20 mm, es würden also in der Mehrzahl der Fälle mindestens 16 Primärionen erzeugt. Bei der vorliegenden Verstärkung mit dem Faktor $9{,}5 \cdot 10^3$ und einer Empfindlichkeit des Elektrometers von 25000 E.-Qu./mm ergäbe das also einen Ausschlag von etwa 6 mm.

Die Teilchen mit dem großen Ionisationsvermögen haben zwar nur kleine Reichweiten von wenigen Millimetern, da aber der Druck in der Kammer unterhalb $^1/_{10}$ Normaldruck liegt, ist in jedem Falle die Reichweite für eine maximale Flugbahn von 20 mm ausreichend.

Die Anzahl der auftretenden Stöße ist leider so groß, daß es wegen des kleinen zeitlichen Auflösungsvermögens des Duantenelektrometers nicht mehr möglich war, noch β-Teilchen von bekannter Geschwindigkeit in die Kammer einzustrahlen und sie auf der Registrierung von den schon vorhandenen zu unterscheiden.

Mit einem Elektrometer mit ungefähr zehnmal kleinerer Einstelldauer und genügender Empfindlichkeit wäre es aber möglich, mit dem beschriebenen Proportionalverstärker die Ionisation einzelner β-Teilchen zu untersuchen. Inzwischen ist im hiesigen Institute durch Versuche von K. Diebner das Auflösungsvermögen des Duantenelektrometers auf das Sechs- bis Zehnfache erhöht worden. Es sind so die experimentellen Grundlagen dafür gegeben, einzelne β-Teilchen durch Elektrometerausschläge nachzuweisen, die proportional den primär gebildeten Ionenmengen sind.

Die Charakteristik des Verstärkers. Es wurden die Eigenschaften des Verstärkers untersucht bei Änderung von Gasdruck, Feldstärke und Elektrodenabstand, und zwar um erstens die Übereinstimmung seiner Arbeitsweise mit der Townsendschen Theorie der Stoßionisierung festzustellen und zweitens die Bedingungen für das günstigste Arbeitsgebiet festzulegen.

1. Änderung des Elektrodenabstandes. Im folgenden ist an einer Meßreihe, die bei Änderung des Abstandes Gitter—Auffänger bei konstanter Feldstärke ($\mathfrak{E} = 2040$ Volt/cm) und konstantem Druck ($p = 18$ mm) aufgenommen worden ist, die Bestimmung des Ionisierungskoeffizienten α der Elektronen durchgeführt worden.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 9 zeigt die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors I/I_0 vom Abstande Gitter—Anode. Jeder Kurvenpunkt entspricht dem Mittelwert der Ausschläge von 150 bis 200 α-Teilchen. Nach der Townsendschen Theorie müssen unter den angegebenen Bedingungen die Ionisierungskoeffizienten α und β konstant bleiben, da der Spannungsabfall pro mittlere freie Weglänge immer derselbe ist. Für kleine Abstände, bei denen die Ionisierung der positiven Ionen noch nicht merkbar ist, muß also die übergegangene Ladungsmenge I exponentiell mit dem Abstande d ansteigen nach der Gleichung

$$I = I_0 \cdot e^{\alpha d},$$

worin I_0 die Anzahl der Primärionen bedeutet. Wie weit der Strom nach dieser Gleichung ansteigt, zeigen die durch Kreuze angedeuteten Punkte in Fig. 9, deren Ordinate der Logarithmus des Stromes und deren Abszisse wieder der Abstand d sind. Für die ersten Punkte, etwa bis zum Abstande 3,4 mm, geht der Anstieg noch einigermaßen linear vor sich. Der Einfluß der positiven Ionen ist also im Anfang noch sehr gering und tritt erst bei größeren Abständen stärker hervor.

Für den geradlinigen Teil der Kurve kann man β gleich Null setzen und den Wert für α leicht nach der obigen Gleichung berechnen, ohne daß man I_0 kennt. Hat man zwei verschiedene Abstände d_1 und d_2, so gilt für die dazugehörigen Ströme I_1 und I_2 die Beziehung

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{\alpha (d_1 - d_2)},$$

daraus erhält man

$$\alpha = \frac{\ln I_1 - \ln I_2}{d_1 - d_2}.$$

Berechnet man α aus den Werten für je zwei benachbarte Meßpunkte, so ergeben sich für die ersten Punkte, die allein in Frage kommen, die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte.

d	I	$\ln I$	α
2,38	37 200	10,524	15,07
2,59	50 800	10,836	15,05
2,79	69 500	11,149	15,91
3,21	133 600	11,803	16,47
3,41	187 000	12,139	19,08
3,62	277 000	12,532	

Man sieht, daß α mit wachsendem Abstande ansteigt, es ist also auch im unteren Teile der Kurve ein geringer Einfluß der positiven Ionen vorhanden. Als gültig dürfen deshalb nur die beiden ersten Werte angesprochen werden, die sich aus den ersten drei Meßpunkten ergeben. Das Mittel daraus ist $\alpha = 15{,}06$.

Berechnet man I_0 aus den Daten der beiden ersten Meßpunkte mit $\alpha = 15{,}06$, so erhält man rund 1130 bis 1140 Ionen. Dieser so unter Zugrundelegung der Townsendschen Theorie experimentell ermittelte Wert für die primäre Ionenzahl stimmt gut mit dem theoretisch zu erwartenden Werte überein, und zwar wäre dieser bei 20° C, 18 mm Druck und 2 cm Ionisationsweg 1190.

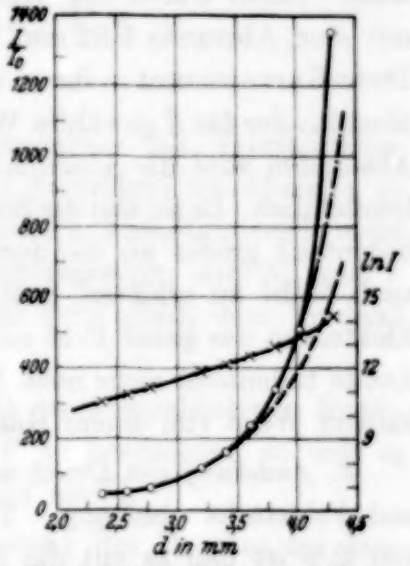


Fig. 9. Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors vom Abstand Gitter—Auffänger.

Die Übereinstimmung der beiden Werte für I_0 ist ein guter Beweis dafür, daß Proportionalverstärkung vorliegt, daß nicht nur bei unter sich gleichen Ionenmengen gleiche Ausschläge auftreten, sondern daß die Größe der Ausschläge sich auch tatsächlich proportional mit der primär gebildeten Ionenmenge ändert.

Die gestrichelte Kurve in Fig. 9 gibt den Verlauf des Verstärkungsfaktors für $I_0 = 1130$, $\alpha = 15{,}06$ und $\beta = 0$ an, also nur unter Berücksichtigung der Elektronenionisierung. Die Abweichung der experimentell ermittelten Kurve von der berechneten bei größeren Abständen ist auf die ionisierende Wirkung der positiven Ionen zurückzuführen. Man sieht, daß die positive Ionisierung erst bei dem Faktor 150 bis 200 praktisch in Erscheinung tritt.

Bei der Berechnung von β nach der Townsendschen Ionisierungsgleichung

$$I = I_0 \frac{(\alpha - \beta)\, e^{(\alpha-\beta)d}}{\alpha - \beta\, e^{(\alpha-\beta)d}},$$

die nur die Volumenionisation berücksichtigt, zeigte sich ein Anwachsen von β mit größer werdendem Abstande, obgleich es nach den angegebenen Versuchsbedingungen konstant bleiben müßte. Dies ist ein Zeichen dafür, daß in vorliegendem Falle nicht nur Ionisation durch Zusammenstoß der positiven Ionen mit den Gasmolekülen stattfindet, sondern daß auch in erheblichem Maße Oberflächenionisation beim Aufprall auf die Kathode eintritt, also obige Gleichung nicht gilt.

Die in Fig. 9 strichpunktiert gezeichnete Kurve gibt den Verlauf des Verstärkungsfaktors an, wenn nur die Volumenionisation berücksichtigt wird. Dabei wurde der Wert für β eingesetzt, der aus dem Meßpunkte mit dem Abstande 3,82 mm berechnet wurde, und zwar ist $\beta = 0{,}00758$. Diese Kurve stimmt in ihrem unteren Teile noch gut mit der experimentellen überein; der für β gewählte Wert ist also noch nicht zu groß. Bei größeren Abständen wird die Abweichung der beiden Kurven voneinander ziemlich beträchtlich. Es ist also die Stromsteigerung durch die Oberflächenionisation bedeutend größer als die durch die Volumenionisation bedingte. Das ist auch leicht zu erklären, weil die an der Kathodenoberfläche ausgelösten Elektronen das ganze Feld zu durchlaufen haben, also auf ihrem Wege zur Anode bedeutend mehr neue Ionen erzeugen können, als wenn sie z. B. auf halbem Wege von einem Gasmolekül abgetrennt worden sind.

2. Änderung von Druck und Feldstärke. Bekanntlich ist α von Druck und Feldstärke abhängig. Townsend gibt an, daß α/p eine Funktion von $\mathfrak{E}/p$ ist und es gilt die Beziehung:

$$\frac{\alpha}{p} = N_0 \cdot e^{-N_0 V \frac{p}{\mathfrak{E}}}.$$

Hierbei ist N_0 die Stoßzahl bei einem Druck von 1 mm Hg, also die Anzahl der ionisierenden Stöße auf 1 cm Weg, und V die Ionisierungsspannung, d. h. die Spannung, die das Elektron frei durchlaufen muß, um einen Stoß ausführen zu können der zur Ionisation führt.

Dabei ist die vereinfachende Voraussetzung gemacht worden, daß die Ionisierungsgeschwindigkeiten, die kleiner sind als die Ionisierungsspannung, gleich Null sind und gleich Eins für alle Geschwindigkeiten oberhalb derselben. Es soll also bei frei durchlaufenen Spannungen, die die Ionisierungsspannung überschreiten, jeder Stoß zur Ionisation führen. Diese so definierte

Ionisierungsspannung ist natürlich nicht identisch mit der bei der Anregung der Gase durch Elektronenstoß gefundenen, sondern liegt bedeutend höher.

Nach Townsend stimmt die Formel für α/p für Werte von $\mathfrak{E}/p$ über 300 bis 1000 mit den experimentellen Ergebnissen überein. Die von ihm ermittelten Werte für N_0, V und $N_0 \cdot V$ sind: $N_0 = 14{,}6$; $V = 25$ und $N_0 \cdot V = 365$. Ein merkbarer Einsatz der Stoßionisation findet erst bei $\mathfrak{E}/p = 40$ bis 50 statt.

Da α exponentiell mit $1/\mathfrak{E}$ ansteigt, so muß der Strom doppelt exponentiell mit dieser Größe wachsen, da er von α wieder exponentiell abhängt. Für zwei voneinander verschiedene Ströme I_1 und I_2 mit den dazugehörigen Feldstärken $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ bei konstantem Druck läßt sich leicht folgende Beziehung herleiten:

$$\frac{\ln\left(\ln\frac{I_1}{I_0}\right) - \ln\left(\ln\frac{I_2}{I_0}\right)}{\frac{1}{\mathfrak{E}_1} - \frac{1}{\mathfrak{E}_2}} = N_0 \cdot V \cdot p.$$

Wenn man den Logarithmus vom Logarithmus des Verstärkungsfaktors als Ordinate abträgt und die reziproke Feldstärke als Abszisse, so müssen die Kurvenpunkte, für welche die positive Ionisation noch nicht ins Gewicht fällt, in einer Geraden liegen, vorausgesetzt, daß N_0 und V konstant bleiben. Die Neigung dieser Geraden muß gleich dem Produkt $N_0 \cdot V \cdot p$ sein.

Es ist also möglich, aus der Abhängigkeit der abgeschiedenen Ionenmenge von der Feldstärke das Produkt $N_0 \cdot V$ zu bestimmen, so weit es überhaupt während der Versuchsreihe konstant bleibt.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Änderung des Druckes bei konstanter Feldstärke. Hier gilt für die Ströme I_1 und I_2 mit den dazugehörigen Drucken p_1 und p_2 die Beziehung:

$$\frac{ln\left(\frac{ln\frac{I_1}{I_0}}{p_1}\right) - ln\left(\frac{ln\frac{I_2}{I_0}}{p_2}\right)}{p_2 - p_1} = N_0 \cdot V/\mathfrak{E}.$$

In Fig. 10 sind die Ergebnisse zweier Meßreihen, in denen Druck und Plattenabstand konstant waren und die Feldstärke geändert wurde, dargestellt. Es ist zunächst der Verstärkungsfaktor in Abhängigkeit von $\mathfrak{E}$ gezeichnet worden, Parameter sind $p_1 = 4{,}45$ mm und $p_2 = 6{,}55$ mm, der Plattenabstand ist $d = 5$ mm. Das Charakteristische der Kurven ist

wieder der zunächst langsame Anstieg, der sich bei Mitwirkung der positiven Ionen sehr schnell vergrößert.

Der Verstärkungsfaktor liegt bei beiden Kurven von vornherein höher als der Wert, bei dem in Fig. 9 der praktisch merkbare Einsatz der positiven Ionisierung festgestellt worden ist. Man muß also erwarten, daß auch hier keine reine Ionisierung durch die Elektronen mehr vorliegt. Nach Townsend ist auch β/p ebenso wie α/p eine Funktion von $\mathfrak{E}/p$. Der kleinste Wert von $\mathfrak{E}/p$ ist hier 160, während er in Fig. 9 konstant und gleich 113 ist. Der

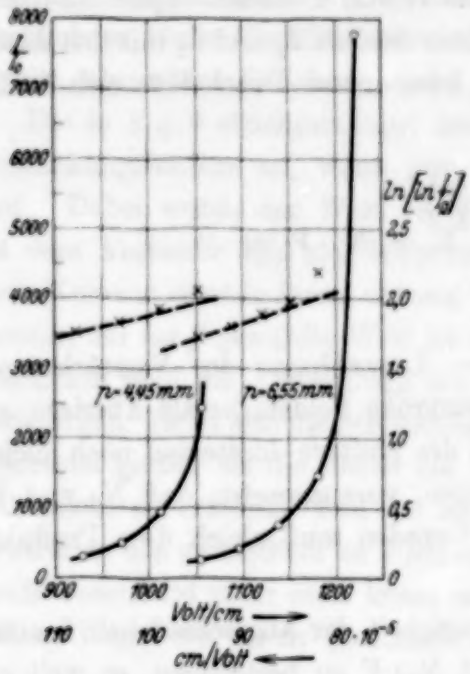


Fig. 10. Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors von der Feldstärke.

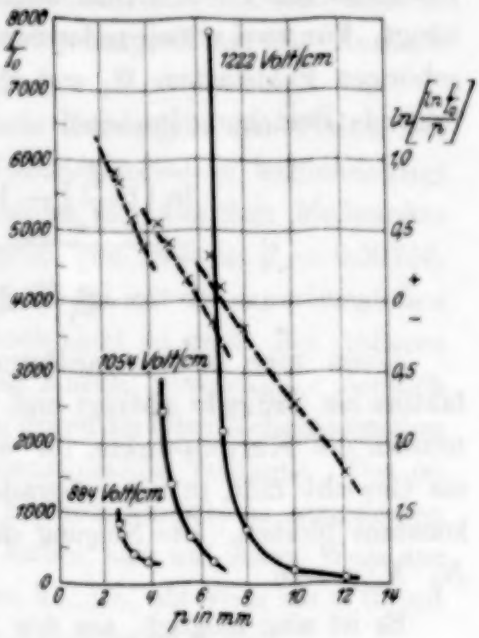


Fig. 11. Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors vom Druck.

Ionisierungskoeffizient β muß also bei vorliegenden Versuchen größer sein und deshalb ist mit Rücksicht auf den hohen Verstärkungsfaktor die Annahme berechtigt, daß schon von Anfang der Meßreihe an die positiven Ionen von merkbarem Einfluß sind. Diese Folgerung ist auch bestätigt worden, indem in Fig. 10 die Punkte (gekreuzt) mit $1/\mathfrak{E}$ als Abszisse und $\ln\left(\ln \frac{I}{I_0}\right)$ als Ordinate eingezeichnet worden sind. Wie man sieht, liegen sie keineswegs in einer Geraden, sondern die durch sie gelegte Kurve zeigt mit wachsender Feldstärke eine zunehmende Neigung gegen die Abszisse auf. Aus der Neigung der Verbindungslinie der beiden ersten Punkte mit $p = 6{,}55$ mm ergibt sich das Produkt $N_0 \cdot V$ zu rund 360, was gut mit dem von Townsend angegebenen Werte übereinstimmt; aber schon aus

den Punkten 2 und 3 erhält man 420. Bei der Reihe mit $p = 4{,}45$ mm wird schon für die beiden ersten Punkte das Produkt gleich 420.

Der Einfluß der Druckänderung wurde in zwei Bereichen untersucht, und zwar zwischen 3 und 12 und zwischen 37 und 70 mm. Fig. 11 zeigt drei Kurven mit $d = 5$ mm und dem Parameter $\mathfrak{E} = 1222$, 1054 und 884 Volt/cm in dem unteren Druckgebiet. Es wurde der Verstärkungsfaktor I/I_0 in Abhängigkeit von p abgetragen.

Man sieht, wie bei kleiner werdendem Druck die Kurven immer steiler verlaufen. Die Entladungsgrenze ist schon fast erreicht, ohne daß vorher ein besonders hoher Verstärkungsfaktor erzielt worden ist. Der letzte Punkt in der Kurve mit $\mathfrak{E} = 884$ Volt/cm ist z. B. bei einem Druck von 2,69 mm aufgenommen worden, der Verstärkungsfaktor beträgt nur 814 und doch setzte schon bei $p = 2{,}59$ mm die selbständige Entladung ein. Es muß also bei den sehr niedrigen Drucken sehr plötzlich die Ionisierung der positiven Ionen wirksam werden und die selbständige Entladung herbeiführen.

Mit diesen Kurven ist also schon erwiesen, daß bei geringen Drucken unter 10 mm keine günstigen Verstärkungsbedingungen vorliegen.

In das Diagramm sind noch die Punkte mit den Koordinaten p und $\ln\left(\frac{\ln \frac{I}{I_0}}{p}\right)$ eingezeichnet. Da nur die beiden ersten Punkte der Kurve mit $\mathfrak{E} = 1222$ Volt/cm unterhalb des Wertes für den Verstärkungsfaktor liegen, der die Grenze für den Einsatz der positiven Ionisierung angibt, ist nicht zu erwarten, daß sie in einer Geraden liegen, was auch in der Figur zum Ausdruck kommt. Je größer der Verstärkungsfaktor wird, um so größer wird die Abweichung von der durch die beiden ersten Punkte jeder Meßreihe gelegten Geraden.

Fig. 12 zeigt dieselben Verhältnisse mit erhöhtem Druck bei einer Feldstärke von 6390 Volt/cm und einem Abstande $d = 1$ mm. Abszisse und Ordinate sind die gleichen geblieben wie in Fig. 11. Es wurde in diesem Druckgebiet ein bedeutend höherer Verstärkungsfaktor erhalten als vorher bei 2 bis 5 mm, ohne daß die Entladungsgrenze schon erreicht worden wäre. Die Registrierungen konnten aber nicht bis zum Maximum ausgedehnt werden, da die Elektrometerausschläge zu groß wurden.

Dem zunächst geringen Verstärkungsfaktor entsprechend liegen die drei ersten der gekreuzten Punkte in einer Geraden, sie haben dieselben Koordinaten wie in Fig. 11. Es haben also die positiven Ionen noch keinen

wesentlichen Anteil an der Stoßionisierung; denn der Verstärkungsfaktor ist beim dritten Punkt erst 100.

Schließlich wurde das Verhalten des Verstärkers bei Änderung des Druckes untersucht, während das Produkt aus Druck und Plattenabstand konstant blieb und auch die angelegte Spannung konstant gehalten wurde. Unter diesen Bedingungen ist auch der Quotient $\mathfrak{E}/p$ konstant, da sich der Abstand umgekehrt proportional mit p und so die Feldstärke direkt proportional damit ändert. Daraus folgt, daß auch α/p und β/p konstant sind. Es ist also zu erwarten, wenn man nur Volumenionisation, also die Gleichung

$$I = I_0 \frac{(\alpha - \beta)\, e^{(\alpha-\beta)d}}{\alpha - \beta \cdot e^{(\alpha-\beta)d}}$$

voraussetzt, daß der Verstärkungsfaktor bei Änderung des Druckes konstant bleibt.

In Fig. 13 ist bei konstantem $p \cdot d = 65$ und konstanter Spannung (810 Volt) die Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors vom Druck dargestellt. Die Kurve zeigt aber keineswegs den erwarteten Verlauf, sondern bei $p = 40$ mm tritt ein deutliches Maximum des Verstärkungsfaktors auf.

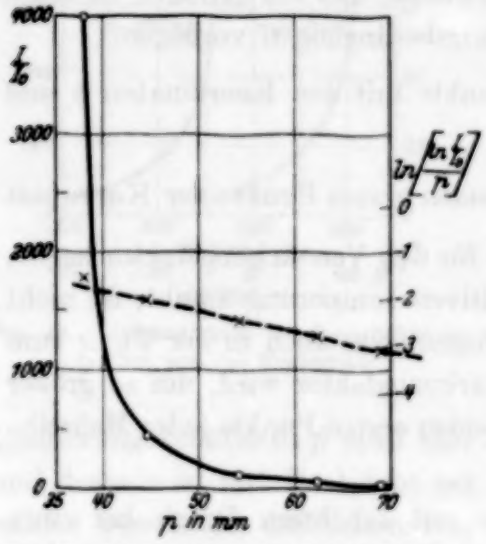


Fig. 12. Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors vom Druck.

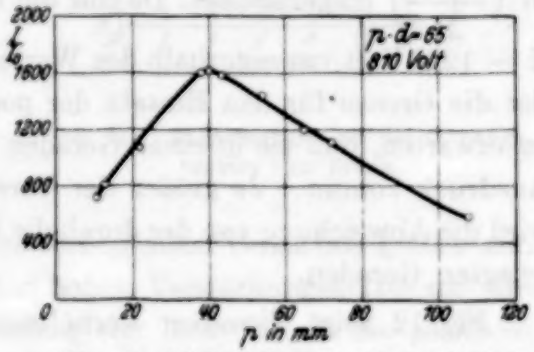


Fig. 13. Abhängigkeit des Verstärkungsfaktors vom Druck bei konstantem $p \cdot d$.

Das Auftreten dieses Maximums wird in der Hauptsache auf die Ionisierung der positiven Ionen zurückzuführen sein, da es bei kleinen Feldstärken, also größeren $p \cdot d$-Werten nicht so ausgeprägt beobachtet wurde. Wie schon bei der Druckänderung bei konstanter Feldstärke festgestellt wurde, ist bei geringen Drucken die positive Ionisierung kleiner als bei höheren. Dadurch ist zunächst der Anstieg der Kurve mit wachsendem Druck zu erklären. Die spätere Wiederabnahme wird auf die allgemein

kleiner werdende Beweglichkeit sowohl der positiven als auch der negativen Ionen zurückzuführen sein.

Es gibt also ein Druckgebiet bei etwa 40 mm, in dem eine höchste Verstärkungsziffer bei konstantem $p \cdot d$ erreicht werden kann. Dabei ist aber nicht anzunehmen, daß man sich in diesem bevorzugten Gebiete auch der Entladungsgrenze am nächsten befindet; denn nach dem Paschenschen Gesetz muß man erwarten, daß bei Erhöhung der Spannung schließlich für alle Drucke gleichzeitig die selbständige Entladung einsetzt. Also wird man in dem Gebiete mit der größten Verstärkung die Spannung genau so weit erhöhen können, ohne daß eine selbständige Entladung zu befürchten wäre, wie etwa bei kleinerem oder größerem Druck, bei dem die Verstärkungsziffer nicht so hoch ist.

Vergleich des Proportionalverstärkers mit Spitzenzähler und Zählrohr. Gegenüber Spitzenzähler und Zählrohr besitzt der beschriebene Verstärker neben verschiedenen Nachteilen, die vor allem im komplizierteren Aufbau liegen, gewisse Vorteile. Besonders hervortretend ist der, daß er die eintretenden Korpuskularteilchen nicht nur quantitativ registriert, sondern auch qualitativ. Der Weg, den die Teilchen im Ionisationsraume zurücklegen, ist bekannt und es kann aus dem Ausschlage des Elektrometers und dem vorher bestimmten Verstärkungsfaktor die primär gebildete Ionenmenge leicht berechnet werden, somit also in jedem Falle das spezifische Ionisationsvermögen des betreffenden Teilchens bestimmt werden. Dabei ist aber als großer Nachteil mit in Kauf zu nehmen, daß bei den sehr hohen Verstärkungsgraden, wie sie für β-Teilchen nötig sind, durch ein einzelnes durch Verseuchung bedingtes α-Teilchen der Lichtzeiger aus dem Registrierbereich wandert. Bei Spitzenzähler und Zählrohr, die im Auslösebereich arbeiten, rufen die α-Teilchen nur einen wenig größeren Ausschlag hervor als die β-Teilchen und treten daher nicht so störend in Erscheinung. Wie in Fig. 8 zu erkennen ist, wird jedoch bei zehnfacher Registriergeschwindigkeit, die bei ebenfalls zehnfachem zeitlichen Auflösungsvermögen des Elektrometers angewendet werden kann, ein solcher Fall nur verhältnismäßig selten eintreten.

Vom Spitzenzähler wird berichtet, daß er nur dann auf jedes β-Teilchen mit Sicherheit anspricht, wenn primär mindestens 10 Ionen erzeugt worden sind[1]). Durch beliebige Erhöhung des Druckes läßt sich allerdings diese Voraussetzung immer erfüllen. Bei dem beschriebenen Proportionalverstärker in Verbindung mit dem Duantenelektrometer ist schon ein

[1]) N. Riehl, ZS. f. Phys. **46**, 478, 1928.

Primärion ausreichend, einen Ausschlag von 1 mm hervorzurufen, wenn die Elektrometerempfindlichkeit 10000 E.-Qu./mm beträgt; denn schon ein einziges Elektron, das sich über dem Auffänger oberhalb des Gitters befindet, muß imstande sein, die Ionenlawine auszulösen. Beim Spitzenzähler ist dies nicht immer möglich, da es nicht gleichgültig ist, an welcher Stelle das primäre Ionenpaar erzeugt wird, das die selbständige Entladung einleiten soll. Beim Zählrohr liegen genaue Angaben über die Mindestzahl der Primärionen, die zur Auslösung einer Entladung nötig sind, nicht vor; durch Koinzidenzversuche ist jedoch bewiesen, daß es quantitativ die β-Teilchen registriert[1]).

Ein weiterer Vorzug des Verstärkers ist der, daß bei $^1/_{10}$ Normaldruck, der für die quantitative Registrierung von β-Teilchen ausreicht, die Spannungsquelle nicht größer als 1000 Volt zu sein braucht, weil durch den kleinen Abstand Gitter—Anode, für den 1 bis 2 mm vollkommen ausreichend sind, schon eine genügend hohe Feldstärke hergestellt wird, die eine ausreichende Verstärkung gewährleistet. Der Raum oberhalb des Gitters, in dem die primäre Ionisation stattfindet, kann dabei so gestaltet werden, daß die eintretenden Korpuskularteilchen in ihm stets denselben Weg zurücklegen. Seine Ausdehnung ist aber insofern beschränkt, als der Gitterdurchgriff in jedem Falle ausreichen muß, die Elektronen mit genügender Geschwindigkeit in das starke Feld zu ziehen, also daß die Verluste durch Diffusion und Wiedervereinigung nicht zu groß werden.

Die Anzahl der Ausschläge auf der in Fig. 8 wiedergegebenen Registrierung stimmt der Größenordnung nach mit der Zahl der Spontanausschläge, wie sie bei Spitzenzähler und Zählrohr auftreten, überein. Es sind etwa 60 bis 80 Teilchen pro Stunde registriert worden. Beim Spitzenzähler, der im Auslösebereich arbeitet, werden 0,2 bis 2 pro Minute angegeben und beim Zählrohr ein Ausschlag pro Minute für 1 cm² Zähleroberfläche[2]). Die wirksame Oberfläche des Proportionalverstärkers ist etwa 1,5 cm². Diese gute Übereinstimmung der Größe des registrierten Resteffekts mit dem bei Spitzenzähler und Zählrohr beobachteten beweist, daß der Proportionalverstärker mindestens ebenso quantitativ auf β-Teilchen anspricht, wie die Zähler.

Wie bereits in der Einführung erwähnt wurde, erzielt man auch bei Spitzenzähler und Zählrohr Proportionalverstärkung, und zwar bei positiver Spitze und positivem Zähldrahte. Es können natürlich hier die Korpus-

[1]) H. Geiger, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXII [2], S. 165.
[2]) H. Geiger, ebenda S. 163 u. 164.

kularteilchen nicht jedesmal in gleichem Abstande an der Anode vorbeifliegen, bzw. die Elektronen nicht immer denselben Weg bis zur Anode zurücklegen, sondern hier ist die Proportionalverstärkung durch die Feldverteilung an der Anode bedingt. In der Nähe der Spitze und des Zähldrahtes ist die Feldstärke sehr groß, und mit zunehmender Entfernung nimmt sie rasch ab; sie besitzt also nur in unmittelbarer Nähe der Anode einen Wert, bei dem Stoßionisation eintreten kann. Da das Bereich mit dieser hohen Feldstärke nur klein ist, wird es nur in den seltensten Fällen und dann, im Verhältnis zu der Gesamtzahl, nur ganz wenig Elektronen geben, die in ihm primär erzeugt werden, also nicht das ganze Feld zu durchlaufen haben. Der Verstärkungsfaktor muß daher derselbe bleiben, ganz gleich, ob das Korpuskularteilchen in größerer oder kleinerer Entfernung an der Anode vorbeigeflogen ist. Da aber die Länge der Ionisierungsstrecke nicht definiert ist, kann man bei den Zählern auch im Multiplikationsbereich keinen Schluß auf die primär gebildete Ionenmenge ziehen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. Hoffmann, spreche ich meinen herzlichen Dank aus für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine stete Teilnahme an ihrem Fortgang und für zahlreiche Ratschläge die er mir bei ihrer Durchführung zuteil werden ließ.

Herrn Professor Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse, und Herrn Privatdozent Dr. H. Pose für zahlreiche Ratschläge und Anregungen.

Ein Teil der verwendeten Apparate war von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei. Die Beschaffung des Registrierpapieres konnte aus einer Spende der Preußischen Akademie der Wisserschaften erfolgen, wofür ebenfalls bestens gedankt sei.

Die Bestimmung der Lage der Wasserstoffionen im NH_4Cl-Kristallgitter durch Elektronenbeugung.

Von **W. E. Laschkarew** und **I. D. Usyskin** in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1933.)

Durch Ausmessung der Intensitäten der Debyelinien, welche bei Elektronenbeugung an Ammoniumchlorid entstehen, wurde gefunden, daß in dieser Verbindung der Abstand der Protonen von dem Stickstoffatomkern gleich $0{,}95 \pm 0{,}07$ Å ist, d. h. $0{,}14 \pm 0{,}01$ der großen Diagonale beträgt. Andererseits wurde derselbe Abstand aus röntgenographischen Daten durch Ausrechnung der Lage des Minimums der Potentialenergie der Protonen bestimmt. Der auf diese Weise erhaltene Wert des Abstandes der Protonen von dem Stickstoffatomkern ist gleich $0{,}97 \pm 0{,}05$ Å, in guter Übereinstimmung mit unmittelbaren experimentellen Ergebnissen.

1. Einleitung. Während der letzten Jahre ist die Beugung von schnellen Elektronen von mehreren Autoren experimentell untersucht worden, was neben den Röntgenstrahlen eine neue Möglichkeit zu Strukturuntersuchungen gegeben hat. Bis jetzt wurde diese Methode nur auf das Studium des Molekülbaues in Gasen[1]) und auf die Untersuchung der Struktur dünner, oberflächlicher Schichten[2]) sowie einiger in diesen Schichten entstehenden Prozesse[3]) angewendet. In der vorliegenden Arbeit versuchen wir, am Beispiel der NH_4Cl die Elektronenbeugung noch auf ein Gebiet der Strukturuntersuchung, die mittels Röntgenstrahlen ziemlich schwer durchzuführen sind, nämlich auf das Studium der Struktur der Wasserstoffverbindungen anzuwenden. Im folgenden wollen wir die Möglichkeit hierfür betrachten.

Es ist bekannt, daß bei der Diffraktionszerstreuung von Röntgenstrahlen oder Elektronen im Kristallgitter die Linienintensitäten durch das Zusammenwirken der Atomformfaktoren der verschiedenen im Kristall vorhandenen Atome (von anderen Faktoren abgesehen) bestimmt sind. Die Bestimmung der Lage von irgendeinem Atom in der Elementarzelle des Kristalls ist nur dann möglich, wenn dies Atom auffallende Wellen genügend stark streut, d. h. wenn der Wert seiner Atomfaktoren in einem beliebigen Winkelbereich genügend groß ist. Die Gesamtzerstreuung der Röntgenstrahlen aber ist desto stärker, je mehr Elektronen das Atom enthält. Infolgedessen bietet die Bestimmung der Lage von leichten Elementen im Kristallgitter Schwierigkeiten, wenn noch schwerere Elemente vorhanden

[1]) R. Wierl, Ann. d. Phys. **8**, 521, 1931.
[2]) M. Raether, ZS. f. Phys. **78**, 527, 1932.
[3]) F. Kirchner, ZS. f. Phys. **76**, 576, 1932.

sind. Die Lokalisierung von Wasserstoffatomen oder Ionen im Kristallgitter ist aber praktisch unmöglich, mit Ausnahme von sehr leichten Verbindungen, z. B. LiH. Gewöhnlich erhält man die Lage der Protonen aus Betrachtungen der Symmetrie, oder man begnügt sich mit der Bestimmung der Lage der Gruppen, z. B. NH_4, OH usw., in welchen die Protonen vorhanden sind. In gewissen Fällen haben wir gefunden, daß die Lage der Protonen in indirekter Weise durch Berechnung der Potentialverteilung im Kristallgitter aus F-Kurven ermittelt werden kann. Wie dies verwirklicht wird, ist weiter unten ausführlich erklärt.

Ganz anders verhält es sich mit Elektronen, deren Diffraktionszerstreuung nicht von der Elektronendichte, sondern von der Potentialverteilung der zerstreuenden Atome abhängt. In diesem Falle gibt das Vorhandensein des Kernpotentials für die leichten Elemente und sogar für die Protonen die Möglichkeit, an der Gesamtstreuung der Elektronen teilzunehmen, sowohl im Kristall als auch im einzelnen Molekül. Die Verschiedenheit in der Zerstreuung von Röntgenstrahlen oder von Elektronen wird besonders augenscheinlich beim Vergleich der entsprechenden Atomformfaktoren. Bekanntlich spielt im Ausdruck des Röntgenatomformfaktors die Elektronendichte des Atoms eine wesentliche Rolle. Man findet nämlich durch Addition der Röntgenstrahlenamplituden, die von verschiedenen Elementen des Atomvolumens zerstreut sind, daß der Röntgenatomformfaktor F folgenden Ausdruck bekommt:

$$F = \int_v \varrho(\mathfrak{r})\, e^{i(\mathfrak{q},\mathfrak{r})}\, d\tau, \tag{1}$$

oder für das einzelne Atom mit radialsymmetrischer Elektronendichte:

$$F(q) = 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin q r}{q r}\, \varrho(r)\, r^2\, dr, \tag{2}$$

wo

$$q = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda},$$

ϱ die Elektronendichte im Atom sind, und als Einheit die Anzahl der Elementarladungen gilt; $\mathfrak{r}$ bzw. r ist der Radiusvektor bzw. sein absoluter Wert; $\mathfrak{f}$ der Wellenvektor, absoluter Betrag $2\pi/\lambda$, und $d\tau$ das Volumenelement.

Im Ausdruck des Elektronenatomformfaktors Φ nimmt dagegen das Potential die Stelle der Elektronendichte ein. Wenn man die Störung des Potentials, welche durch die auffallende Welle hervorgerufen wird, unbe-

rücksichtigt läßt und die Intensität der zerstreuenden Welle im Verhältnis zur auffallenden Welle klein annimmt, dann gibt die Lösung der Schrödingerschen Gleichung für Φ in erster Näherung einen Ausdruck, der dem Ausdruck (1) analog ist, nur mit dem Potential an Stelle der Elektronendichte

$$\Phi = k \int_v V(\mathfrak{r})\, e^{i(\mathfrak{t}\,\mathfrak{r})}\, d\tau. \tag{3}$$

Hier bedeutet $V(\mathfrak{r})$ das Potential und k ist eine Konstante. Daraus ergibt sich die bekannte Formel von Mott für den Elektronenatomformfaktor

$$\Phi(\vartheta) = k' \lambda^2 \frac{Z - F}{\sin^2 \vartheta/2}, \tag{4}$$

wo k' eine Konstante, Z die Ordnungszahl des zerstreuenden Atoms, F seinen Röntgenatomformfaktor und ϑ den Streuungswinkel bedeuten.

Jetzt wollen wir den Ausdruck (4) auf die Zerstreuung der Elektronen vom Kristallgitter anwenden. Es ist leicht zu sehen, daß Atom- und Strukturfaktor der elementaren Zelle Φ_{hkl} mit den Atomfaktoren Φ_n der verschiedenen in der Zelle vorhandenen Atome durch folgenden Ausdruck verbunden sind:

$$\Phi_{hkl} = \sum_n \Phi_n e^{2\pi i(\mathfrak{h}_{hkl}\,\mathfrak{r}_n)}. \tag{5}$$

Hier bedeutet $\mathfrak{h}_{hkl}$ den Vektor der reziproken Gitter und $\mathfrak{r}_n$ die Radiusvektoren der Atome. Wenn man (4) in (5) einführt und $\sin^2 \vartheta/2$ durch entsprechende Ebenenindizes ersetzt, so bekommt man

$$\Phi = A \frac{Z_{hkl} - F_{hkl}}{h^2 + k^2 + l^2}. \tag{6}$$

Dabei ist F_{hkl} der Röntgenatomformfaktor der Elementarzelle (einschließlich des Strukturfaktors), für die Ebene mit Indizes hkl und Z_{hkl} der Strukturfaktor der Kerne, der durch Ordnungszahlen der verschiedenen Kerne analog zu (5) ausgedrückt werden kann:

$$Z_{hkl} = \sum_n Z_n e^{2\pi i(\mathfrak{h}_{hkl}\,\mathfrak{r}_n)}, \tag{7}$$

wo Z_n die Ordnungszahlen der verschiedenen Kerne bedeutet. So ist im Falle der Gitter CsCl $Z_{hkl} = Z_{Cl} \pm Z_{Cs}$. Die Koordinaten der Protonen gehen in den Ausdruck für den Kernstrukturfaktor (7) ein und demnach auch durch den Ausdruck des Atomformfaktors (6) in die Intensitäten der Linien.

Im Falle von polykristallinen Stoffen und kürzeren Wellenlängen (kleine Zerstreuungswinkel) sind bekanntlich die Debyelinienintensitäten mit dem Atomformfaktor durch folgenden Ausdruck

$$J_{hkl} = K \frac{p \Phi_{hkl}^2}{\sin^2 \vartheta/2} \tag{8}$$

(p Häufigkeitsfaktor) oder in unserem Falle, wenn man (6) berücksichtigt, durch den Ausdruck

$$J_{hkl} = K' \frac{p (Z_{hkl} - F_{hkl})^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^3} \tag{9}$$

verbunden.

In dieser Endformel für die Berechnung der Intensitäten bleibt nur der Debyetemperaturfaktor unberücksichtigt.

Also hängt die mit Hilfe der Formel (9) ausgerechnete Verteilung der Linienintensitäten von den Protonenkoordinaten ab. Sind uns die relativen Linienintensitäten durch das Experiment gegeben, so können wir die wahren Protonenkoordinaten in der Weise finden, daß die nach (9) gerechnete Intensitätsverteilung mit der beobachteten Verteilung übereinstimmte.

Selbstverständlich muß man für die Ausrechnung genügend genaue Werte des Röntgenatomformfaktors F kennen. Diese Werte kann man entweder experimentell oder in einigen Fällen durch Rechnung bekommen.

2. *Die Methoden und die Messungsergebnisse.* Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Bestimmung der Lage der Protonen im Ammoniumchloridkristallgitter (unter 250° C Typus CsCl, $a = 3{,}86$ Å) mittels der in § 1 gegebenen Methode.

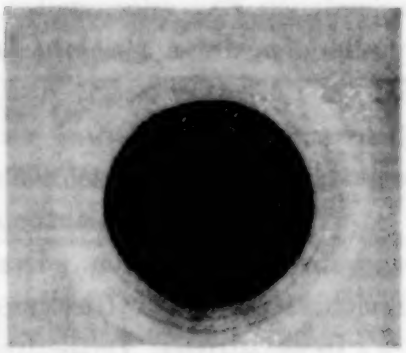


Fig. 1.

Als Elektronenquelle diente eine Glühkathode (oxydbedecktes Nickel). Die Stromstärke im Entladungsrohr variierte bei verschiedenen Versuchen von 0,1 bis 0,5 mA bei Spannungen von 25 bis 30 kV. In der Versuchsröhre wurde ein kleiner Ofen zum Aufdampfen von Ammoniumchlorid angebracht. Der Versuch ging folgendermaßen vor sich: Das Entladungsrohr wurde eingeschaltet, dann der Ofen geheizt und Ammoniumchlorid dampfte eine Zeitlang auf eine Celluloidmembran auf, bis genügend intensive charakteristische Ringe auf dem Schirm erschienen. Die Celluloidmembran wurde in üblicher Weise hergestellt. Dann wurde das Beugungsbild mittels photo-

graphischer Platte registriert. Man benutzte dazu Diapositivplatten. Eine der charakteristischen Aufnahmen gibt Fig. 1 wieder. Für die Ausmessung der Linienintensitäten wurde eine große Anzahl von Mikrophotogrammen aufgenommen.

Mit Hilfe von letzteren konnte man die absolute Schwärzung der Maxima und auch den Überschuß der Linienschwärzung über den abfallenden Untergrund ausmessen. Um den Übergang von den Schwärzungen zu den Intensitäten machen zu können, haben wir angenommen, daß die Linienintensitäten (zusammen mit dem Untergrund) den absoluten Schwärzungen proportional sind, d. h.

$$J = A \ln \frac{S_0}{S}, \tag{10}$$

wo J die Intensität und S_0/S das Verhältnis der Intensitäten von auffallendem und durchgehendem Licht bedeutet. Wenn man von der Gesamtintensität der Linien die Schwärzung des Untergrundes, dessen Intensität auch dem Gesetz (10) genügt, abzieht, so bekommt man für die vom Untergrund aus zählenden Linienintensitäten den zu (10) analogen Ausdruck:

$$J_l = A \ln \frac{S_l}{S}. \tag{11}$$

Die Werte von S_0, S_l und S sind in Fig. 2 angegeben.

Das Verhältnis der nach dieser Formel gerechneten Linienintensitäten hat sich als gleich ergeben für die ganze Reihe von Aufnahmen mit verschiedenen Expositionszeiten. Abweichungen sind nur bei solchen Linien vorhanden, deren absolute Schwärzung (einschließlich Untergrund) größer ist als 1,6. Dies zeigt, daß, bis zum angegebenen Werte der absoluten Schwärzung, die Formel eine wahre Schwärzungskurve der Diapositivplatten bei Wirkung schneller Elektronen ergibt.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich, ist die Form der Linien annähernd dreieckig und ihre Breite gleich. Deshalb wurde anstatt der Flächenmessung die Linienintensität der Gleichung (11) proportional angenommen.

In der dritten Vertikalreihe der Tabelle sind derart ermittelte experimentelle Werte der Linienintensitäten angegeben. Jeder Wert ist Mittelwert aus mehreren Messungen. Dabei sind die Linien, deren absolute Schwärzungen größer als 1,6 waren, außer acht gelassen. Dagegen wurden die schwachen Linien auf Mikrophotogrammen mit kurzer Expositionszeit nicht betrachtet. Das Gewicht aller gemessenen Mikrophotogramme wurde bei Berechnung des Mittelwertes als gleich angenommen. Als Hauptfehlerquelle erschien eine gewisse Unbestimmtheit im Verlauf des Untergrundes auf den

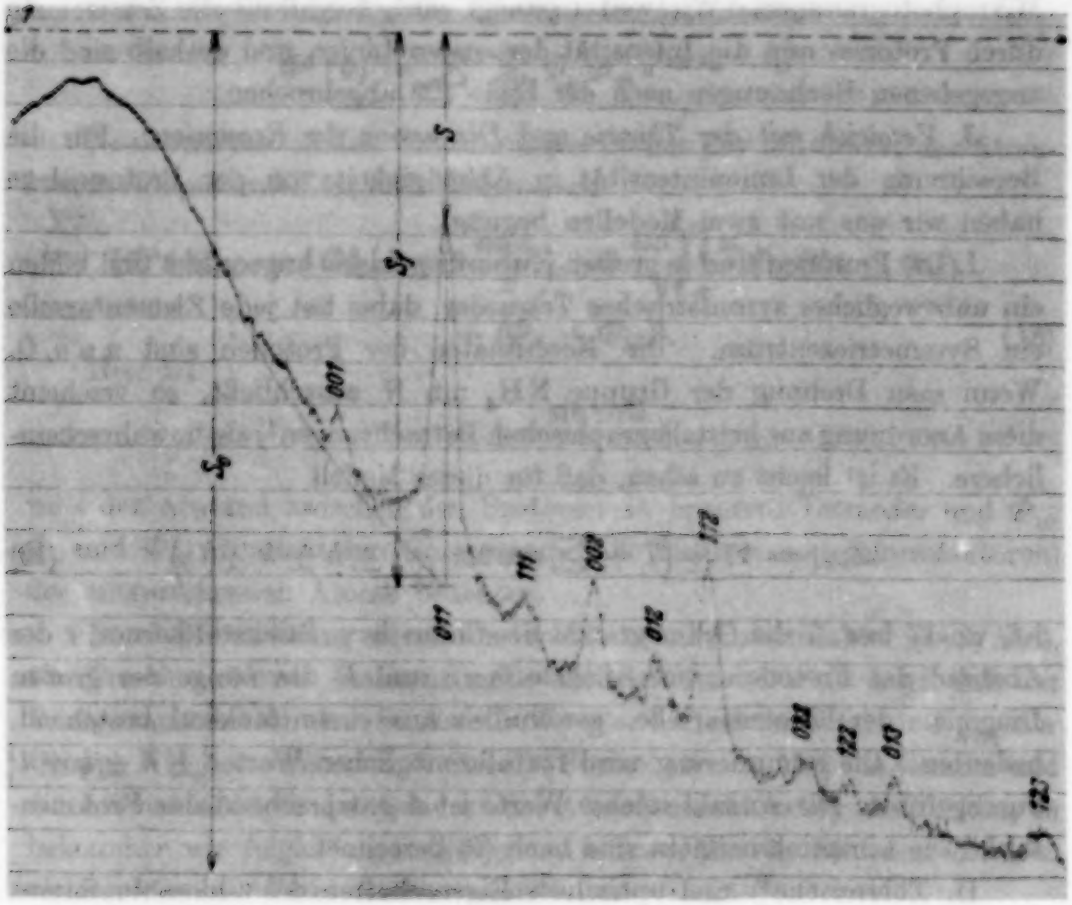


Fig. 2.

Die Intensitäten der Debyelinien bei Elektronenbeugung an Ammoniumchlorid.

Nr.	Indizes	Experimentelle Werte	Die berechneten Werte							NH_4 unbewegl. Tetraeder
			NH_4 rotierendes symmetrisches Tetraeder							
	h k l		0,10	0,12	0,15	0,14	0,15	0,16	0,20	0,14
1	001	12,1	10,6	20,6	21,0	24,9	30,7	36,0	57,5	26,2
2	011	64,5	61,2	64,2	62,8	60,1	56,7	53,4	38,5	59,3
3	111	4,5	1,6	2,7	3,5	4,2	5,1	5,8	8,0	3,4
4	002	9,0	10,4	10,5	10,5	10,2	10,0	9,7	8,7	8,2
5	012	4,9	2,0	3,2	3,9	4,7	5,3	5,7	5,7	4,6
6	112	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
7	022	3,5	3,9	3,7	3,8	3,8	3,7	4,0	4,2	4,2
8	122 003	1,0	0,8	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4	0,9	0,9
9	013	4,1	4,4	4,6	4,8	5,4	5,2	5,4	5,7	3,9
10	113	—	0,4	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6
11	222	—	0,8	0,9	1,0	1,0	1,1	1,1	1,2	1,1
12	023	—	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4	0,3	0,5
13	123	3,9	3,7	3,8	4,1	4,2	4,6	4,7	5,5	4,5

Mikrophotogrammen. Wie weiter gezeigt wird, beeinflußt die Zerstreuung durch Protonen nur die Intensität der ersten Linien und deshalb sind die angegebenen Rechnungen nach der Linie 123 abgebrochen.

3. Vergleich mit der Theorie und Diskussion der Ergebnisse. Für die Berechnung der Linienintensität in Abhängigkeit von der Protonenlage haben wir uns mit zwei Modellen begnügt.

I. Die Protonen sind in großen Kubusdiagonalen angeordnet und bilden ein unbewegliches symmetrisches Tetraeder, dabei hat jede Elementarzelle ein Symmetriezentrum. Die Koordinaten der Protonen sind $u\,u\,\bar{u}, O$. Wenn man Drehung der Gruppe NH_4 um N ausschließt, so erscheint diese Anordnung aus kristallographischen Betrachtungen[1]) als die wahrscheinlichere. Es ist leicht zu sehen, daß für dieses Modell

$$Z_{hkl} = 17 \pm \left(7 + \sum \cos 2\pi \frac{r}{D} \,|\, \pm h \pm k \pm l|\right) \qquad (12)$$

ist, wo 17 bzw. 7 die Ordnungszahl des Chlor- bzw. Stickstoffkernes, r der Abstand der Protonen vom Stickstoffkern und D die Länge der großen Diagonale der Elementarzelle, gewöhnlich aus einem Molekül bestehend, bedeuten. Die Summierung wird für alle möglichen Werte $|\pm h \pm k \pm l|$ durchgeführt. Die Anzahl solcher Werte ist 4 entsprechend der Protonenzahl. Die Linienintensitäten sind nach (9) berechnet.

II. Thermische[2]) und optische[3]) Eigenschaften des Chlorammoniums (und auch anderer Ammoniumhalogenidsalze) machen die Annahme der Rotation der NH_4-Gruppe um den Stickstoffkern sehr wahrscheinlich. Wir nehmen an, daß die Gruppe NH_4 ein rotierendes, symmetrisches Tetraeder bildet und wenden auf diesen Fall die Debyesche Theorie der Röntgenstrahlenzerstreuung durch Gasmolekeln an.

Im allgemeinen Falle kann man den Ausdruck (5), welcher den Atomfaktor (mit in ihn eingehendem Strukturfaktor) der Elementarzelle oder der Moleküle mit den Atomfaktoren der einzelnen Atome verbindet, folgenderweise schreiben:

$$\Phi(\vartheta) = \sum_n \Phi_n e^{i(\mathfrak{a}, \tau_n)},$$

wo

$$|\mathfrak{a}| = 4\pi \frac{\sin \vartheta/2}{\lambda}$$

---

[1]) R. Wyckoff, Amer. Journ. of Sc. **4**, 469, 1922.

[2]) F. Simon, Ann. d. Phys. (4) **61**, 241, 1922; L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

[3]) R. Pohlman, ZS. f. Phys. **79**, 394, 1932.

bedeutet. Daraus folgt für das Quadrat des Atomfaktors:

$$\Phi^2(\vartheta) = \sum_n \sum_m \Phi_n \Phi_m e^{i(a, r_n - r_m)}.$$

Nach entsprechenden Umformungen nimmt der Mittelwert des Atomformfaktorquadrates folgende Formen an:

$$[\Phi^2(\vartheta)]_m = 4\Phi_H^2\left(1 + 3\frac{\sin x}{x}\right) + 8\frac{\sin\sqrt{\frac{3}{8}}x}{\sqrt{\frac{3}{8}}x}\Phi_H(\Phi_N \pm \Phi_{Cl}) + (\Phi_N \pm \Phi_{Cl})^2. \quad (13)$$

Hier ist

$$x = 4\pi\frac{\sin\vartheta/2}{\lambda}l,$$

wo l der Abstand zwischen den Protonen in unserem Tetraeder und Φ_H, Φ_N und Φ_{Cl} Atomfaktoren (in unserem Falle Elektronenatomformfaktoren) der entsprechenden Atome bedeuten.

Für die Berechnung setzen wir den Röntgenatomformfaktor gleich Null, was für die Protonen bestimmt ganz natürlich ist. Daraus folgt, daß der Röntgenatomfaktor des Stickstoffs F_N gleich dem Atomfaktor F_{NH_4} der Gruppe NH_4 ist. Wenn wir weiter die Formel (4) von Mott anwenden und die Intensität durch das Quadrat des Atomformfaktors (6) ausdrücken, so bekommen wir folgenden endgültigen Ausdruck für die Linienintensitäten als Funktion der Tetraederdimensionen.

$$J_{hkl} = \frac{k'p}{(h^2+k^2+l^2)^3}\left[4 + 12\frac{\sin x}{x} + 8\frac{\sin\sqrt{\frac{3}{8}}x}{\sqrt{\frac{3}{8}}x}(7 \pm 17 \mp F_{hkl}) + (7 \pm 17 \mp F_{hkl})^2\right]. \quad (14)$$

Hier müssen die oberen Indizes für die geraden Werte $h+k+l$ und die unteren für die ungeraden angenommen werden. In allen Berechnungen haben wir den Wert des Röntgenatomfaktors für NH_4Cl aus einer Arbeit von Wyckoff und Armstrong[1]) entnommen. Die für beide Modelle berechneten relativen Linienintensitäten stimmen praktisch überein. Es ist überhaupt die Linienintensitätsverteilung von der gegenseitigen Anordnung der Protonen auf Kugelflächen mit gegebenem Radius und dem N-Atom im Zentrum fast unabhängig. Dagegen ändert sich diese Verteilung stark mit der Änderung des Abstandes von Stickstoffkern und Protonen.

In der Tabelle sind die nach (14) berechneten Werte zusammengestellt und zum Vergleich sind auch die nach dem ersten Modell für den Wert

[1]) R. Wyckoff u. A. Armstrong, ZS. f. Krist. **72**, 319, 1929.

$r/D = 0{,}14$ ausgeführten Rechnungen angegeben. Ein Vergleich mit den in der dritten Vertikalreihe aufgeführten experimentellen Ergebnissen ermöglicht es nicht, zwischen beiden Modellen zu entscheiden, aber er erlaubt, den Abstand der Protonen vom Stickstoffkern zu ermitteln.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die experimentell gewonnene Intensitätsverteilung aller Linien außer der Linie 001 (von ihr wird weiter unten die Rede sein) den Werten

$$\frac{r}{D} = 0{,}14 \pm 0{,}01 \quad \text{und} \quad r = 0{,}95 \pm 0{,}07\ \text{Å} \tag{15}$$

entspricht.

Auf allen Aufnahmen ist die Intensität der Linie 001 viel schwächer als der berechnete Wert. Dabei liegt die Abweichung weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Wir wollen die mögliche Ursache dieser Abweichung näher betrachten.

1. Für diese Linien ist

$$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot 10^{-8} = 0{,}130,$$

während die Formel von Mott nur bis zum Wert

$$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot 10^{-8} = 0{,}212 \text{ (das Silber, die Linie 111)}^{1})$$

experimentell geprüft ist. Man könnte denken, daß die obenerwähnte Abweichung zusammenhängt mit den bei kleinen Streuwinkeln vorkommenden Eigentümlichkeiten der Zerstreuung in Kristallgitter (Extinktion usw.) im Vergleich mit der Streuung beim isolierten Atom. Zur Prüfung dieser Annahme haben wir „Elektronogramme" des Kaliumjodids hergestellt (Typus NaCl, $a = 7{,}05$ Å), Fig. 3 und 4. Der Minimumwert für

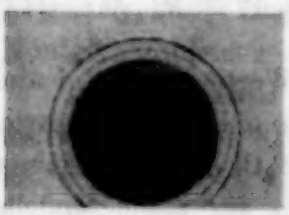


Fig. 3.

$$\frac{\sin \vartheta/2}{\lambda} \cdot 10^{-8}$$

bei K J ist 0,123 (die Linie 111), d. h. er ist kleiner als für 001 des Ammoniumchlorids. Nichtsdestoweniger stimmen die Intensitäten der uns interessierenden ersten Linien des K J mit den berechneten überein, nur die Intensität der Linie 222 ist viel schwächer als die berechnete. Außerdem sind auf der Aufnahme zwei neue schwache Linien zu sehen. Es ist jedoch möglich, daß sich ihr Vorkommen durch irgendeine Beimengung zu K J erklärt.

---

[1]) H. Mark u. R. Wierl, ZS. f. Phys. **60**, 741, 1930.

2. Eine andere mögliche Ursache der Abweichung kann eine Ungenauigkeit in der F_{001}-Bestimmung sein. Damit der berechnete Wert J_{001} mit dem beobachteten übereinstimmt, muß man in (5) statt des Wertes 5,14 aus der Arbeit von Wyckoff und Armstrong $F_{001} \geqq 5{,}8$ einsetzen. Eine solche große Ungenauigkeit ist uns sehr unwahrscheinlich.

3. Es scheint auch nicht möglich zu sein, die schwache Intensität der 001-Linie durch irgendeine besondere Protonenanordnung oder durch

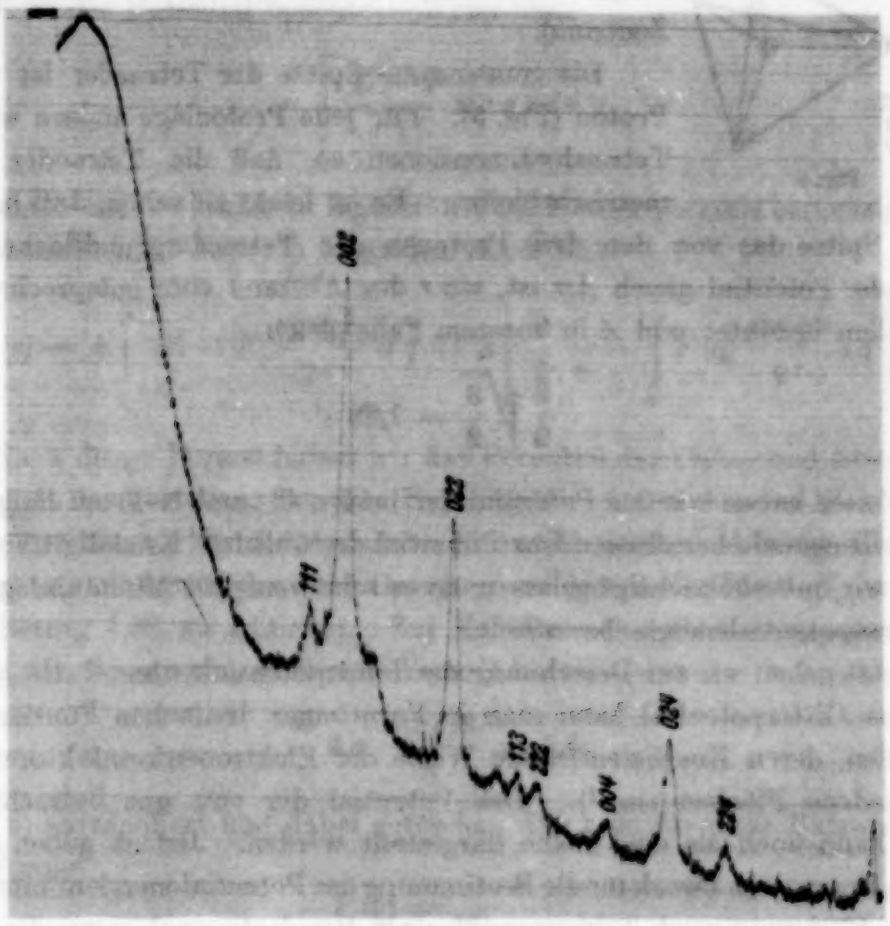


Fig. 4.

Rotation ohne die Annahme zu erklären, daß die Protonen sehr nahe zum N-Atom angeordnet sind.

4. In gewissem Grade kann die Abweichung von der Ungenauigkeit bei dem von uns ausgeführten Verlauf der Intensität des Untergrundes herrühren, von dem aus man die Intensität der Linien rechnet, und das um so mehr, weil die Linie 001 gerade in einem Gebiet liegt, wo der Untergrund stark abfällt. Es scheint jedoch, daß keine von den erwähnten Ursachen die Abweichung endgültig erklärt.

4. Berechnung der Minimumlage der Potentialenergie. Zur Kontrolle wenden wir auch eine indirekte Methode zur Bestimmung des Protonenabstandes vom Stickstoffkerne an, unter der Annahme, daß die Protonen auf den großen Kubusdiagonalen angeordnet sind. Diese Methode besteht in der Berechnung der Protonenpotentialenergie als Funktion des uns interessierenden Abstandes. Zu diesem Zweck berechnen wir zuerst das Potential der sechs Protonen, die Grundflächen zweier Tetraeder bilden (Ionen N und Cl im Zentrum).

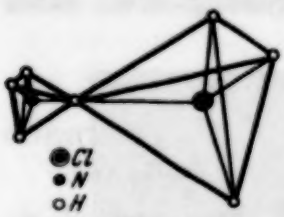


Fig. 5.

Die gemeinsame Spitze der Tetraeder ist unser Proton (Fig. 5). Für jede Protonlage ändern wir die Tetraederdimensionen so, daß die Tetraeder symmetrisch bleiben. Es ist leicht zu sehen, daß hierbei in der Spitze das von den drei Protonen der Tetraedergrundfläche herrührende Potential gleich A/r ist, wo r den Abstand vom entsprechenden Zentralion bedeutet und A in unserem Falle gleich

$$\frac{3}{2}\sqrt{\frac{3}{2}} = 1{,}88$$

ist. Weiter haben wir das Potential der beiden Cl- und N-Ionen längs der großen Diagonale berechnet. Das Potential der üblichen Kristallgitterionen haben wir unberücksichtigt gelassen, da es sehr wenig die Minimumlage der Protonenpotentialenergie beeinflußt.

Jetzt gehen wir zur Berechnung des Ionenpotentials über.

Das Gitterpotential kann man in Form einer dreifachen Fourierreihe darstellen, deren Koeffizienten die Werte der Elektronenformfaktoren für verschiedene Flächen sind[1]). Das Potential der von uns betrachteten Ionen kann auch als eine Reihe dargestellt werden. Jedoch geben diese Reihen für unseren Zweck für die Bestimmung des Potentialenergieminimums, wie die Rechnung zeigt, keine zuverlässigen Resultate, auch wenn die Zahl der Reihenglieder größer als 40 ist. Deshalb haben wir das Potential mittels Fourierintegral und Röntgenatomformfaktor ausgedrückt. Es ist bekannt, daß im Falle der radialen Symmetrie der Elektronenatomformfaktor für das einzelne Atom oder Ion die Form analog (2) hat:

$$\Phi(q) = k \int_0^\infty V(r) \frac{\sin qr}{qr} r^2 \, dr. \tag{16}$$

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

Daraus folgt

$$\frac{Z-F}{q} = A \int_0^\infty r\,V(r) \sin q r\, dr, \tag{17}$$

wo

$$q = 4\pi \frac{\sin \vartheta\, 2}{\lambda}$$

und $V(r)$ das Potential bedeutet. Wenn man

$$\int_0^\infty \frac{Z-F}{q} \sin q r\, dr$$

betrachtet und die bekannte Eigenschaft des Fourierintegrals berücksichtigt, so bekommt man aus (17) folgenden Ausdruck:

$$V(r) = k \int_0^\infty (Z-F) \frac{\sin q r}{q r}\, dq = k \left[\frac{\pi}{2} \frac{Z}{r} - \int_0^\infty F(q) \frac{\sin q r}{q r}\, dq \right]. \tag{18}$$

Nach dieser Formel haben wir das Potential der Chlor- und Stickstoffionen mit der Verteilung der dem Kristallgitter entsprechenden Elektronendichte berechnet. Für den Anteil des Potentials der benachbarten Protonen genügt es, auf Grund des oben Gesagten, zu jedem der Werte Z_{Cl} und Z_N den Betrag 1,88 zu addieren. Zur Erhöhung der Rechnungsgenauigkeit haben wir die experimentellen F-Werte[1]) bis zu

$$2a \frac{\sin \vartheta\, 2}{\lambda} = 7{,}6$$

(Fig. 6) extrapoliert und dabei gefunden, daß man für diese Extrapolation die Formel

$$F(q) = \frac{A}{(B+q^2)^2} \tag{19}$$

benutzen kann. Diese Formel entspricht der Elektronendichteverteilung nach dem Gesetz $\varrho(r) = \alpha r^2 e^{-\beta r}$ bei Röntgenstrahlenzerstreuung auf größere Winkel. Die Konstanten A und B haben wir aus experimentellen F-Werten gefunden. Für den Chloratomfaktor liefert diese Formel gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen im Bereich größerer Winkel. Die Rechnungsergebnisse sind in der Fig. 7 wiedergegeben. Die Kurven 1 und 2 stellen die Protonenpotentialenergie als Funktion des

[1]) R. Wyckoff u. A. Armstrong, l. c.

Abstandes von Chlor- und Stickstoffionen und die Kurve 3 die gesuchte Potentialenergie dar.

Bei Entfernung vom Potentialenergieminimum wird der Verlauf der Kurven weniger genau, da wir die Polarisation der Chlor- und Stickstoffionen nicht berücksichtigt haben. Uns interessiert aber nur die Minimumlage,

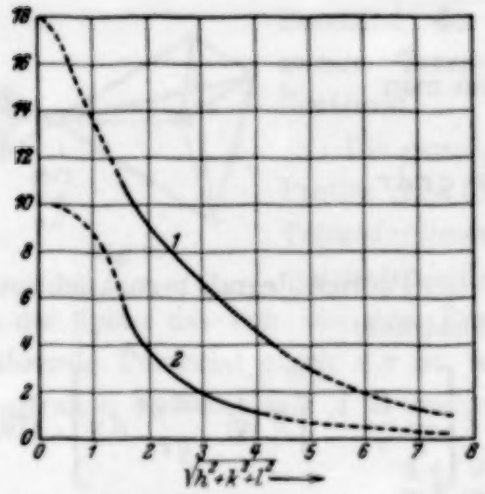


Fig. 6. I. Kurve für Cl. II. Kurve für NH_4. Die ausgezogene Linie zeigt die aus der Arbeit von Wyckoff und Armstrong entnommenen experimentellen Daten, die punktierte die extrapolierten Werte. Die rechten Ausläufe der Kurven sind nach Formel (19) extrapoliert.

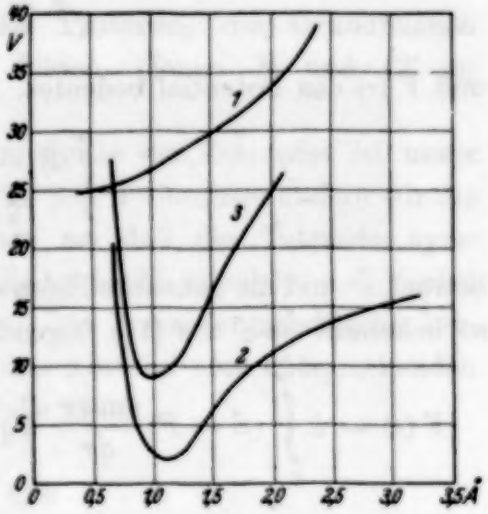


Fig. 7.

und in diesem Bereich sind die Kurven am genauesten, da die durch F-Kurven in die Berechnung eingeführte Elektronendichteverteilung dem Potentialenergieminimum entspricht und dadurch der Polarisationseffekt hier automatisch berücksichtigt wird.

Der nach der oben beschriebenen Methode erhaltene Abstand der Protonen vom Stickstoffkerne ist gleich $0{,}97 \pm 0{,}05$ Å, was als gute Übereinstimmung mit unmittelbaren experimentellen Ergebnissen angenommen werden kann[1]).

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. I. Lukirsky für sein stetes Interesse an unserer Arbeit bestens zu danken.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

[1]) Zurzeit sind Messungen der Linienintensitäten bei Elektronenbeugung an Ammoniumhaliden bei tiefen Temperaturen (unterhalb der Temperatur, wo sich die spezifische Wärme sprunghaft ändert) im Gange.

Beugung langsamer Elektronen an Graphiteinkristallen.

Von W. E. Laschkarew E. W. Bärengarten und G. A. Kuzmin in Leningrad.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juni 1933.)

Es wird die Beugung langsamer Elektronen an Ceylongraphit nach der Methode des konstanten Gleitwinkels für drei verschiedene Winkelwerte (55, 65, 75°) untersucht. Im Bereiche von 6 bis 150 Volt sind sieben Maxima gefunden, von denen drei als verbotene (sogenannte halbzahlige Maxima) zu deuten sind. Die Ergebnisse der Messung lassen sich am besten interpretieren, wenn man dem inneren Potential des Graphits einen konstanten Wert von etwa 20 Volt zuschreibt.

1. Einleitung. Wie bekannt, haben die zahlreichen Untersuchungen der Beugung langsamer Elektronen an Metalleinkristallen keine Klärung der Frage nach dem inneren Potential gebracht; auch konnte das Auftreten der bei Röntgenstrahlenbeugung fehlenden Maxima nicht einwandfrei gedeutet werden.

Untersuchungen verschiedener Forscher über diesen Gegenstand sind reichlich widerspruchsvoll. Es möge nur darauf hingewiesen werden, daß Bühl[1]) für Silber, und Rose[2]) für Aluminium *kein* inneres Potential gefunden haben. Rupp[3]) hat für Silber und Kupfer ein konstantes Potential ermittelt, das für die beiden Metalle 14 Volt betrug. Farnsworth[4]) hat dagegen für Kupfer und Silber sehr verschiedene Werte des Potentials von 0 bis 31 Volt gefunden.

Keine größere Übereinstimmung herrscht in der Frage nach der Zahl und der Natur der sogenannten verbotenen Beugungsmaxima. Bühl und Rose haben an ihren Versuchsobjekten keine solche Maxima gefunden. Dagegen beobachtete Rupp halbzahlige Maxima nahezu an allen von ihm untersuchten Stoffen. Endlich hat Farnsworth überzählige Reflexionen in besonders großer Anzahl gemessen [von den acht Maxima auf seiner Fig. 12 sind nur zwei (der zweite Teil seiner Kurve *A*) mit Pfeilen bezeichnete zulässig].

Die überzähligen Maxima wurden teilweise durch die Existenz eines zweiten inneren Potentials gedeutet [zum ersten Mal von Davisson und

---

[1]) A. Bühl, Phys. ZS. **31**, 842, 1932.
[2]) D. Rose, Phil. Mag. **6**, 712, 1928.
[3]) E. Rupp, Ann. d. Phys. (5) **1**, 801, 1929.
[4]) H. Farnsworth, Phys. Rev. **40**, 684, 1932.

Germer eingeführt[1])], teilweise einer zweifachen Periodizität des Kristallgitters zugeschrieben; einige Maxima blieben jedoch vollkommen rätselhaft.

Wir finden es von Interesse, die Frage nach dem inneren Potential und den überzähligen Maxima für einkristalligen Graphit zu untersuchen, da dieser Stoff sich in mancher Beziehung von den bisher gemessenen metallischen Objekten unterscheidet.

2. Beschreibung der Apparatur. Die Beugung der Elektronen wurde nach der Methode, bei der der Winkel konstant bleibt und nur die Geschwindigkeit der Elektronen geändert wird, untersucht. Der dazu benutzte Apparat ist in Fig. 1 schematisch wiedergegeben.

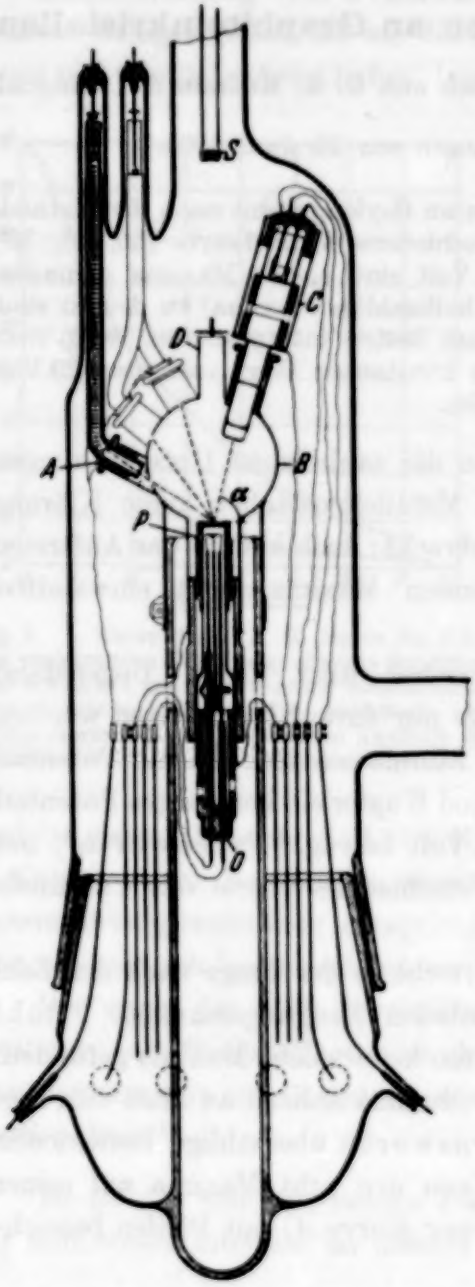


Fig. 1.

Die „Elektronenkanone" (*C*), die drei Auffänger (*A*) und das Tischchen (*O*) sind fest aufmontiert. Das Tischchen ist mit abnehmbaren Haltern (*P*) für das Präparat versehen, die eine verschiedene Neigung zur Tischchenachse haben; diese Anordnung gestattet, das Präparat so aufzustellen, daß die Normale zu seiner Oberfläche symmetrisch zur Elektronenquelle und je einem der drei Auffänger gelagert wird. Um ein Tischchen durch ein anderes zu ersetzen, muß der Apparat auseinandergenommen werden. Das Tischchen kann unter drei verschiedenen Neigungswinkeln, 75, 65 und 55°, aufgestellt werden.

Die Elektronenkanone war nach dem von Farnsworth angegebenen Schema gebaut. Drei Spalte, $0{,}5 \times 1{,}0\ \text{mm}^2$, sondern das Elektronenbündel aus; ein vierter, breiterer ($1 \times 2\ \text{mm}^2$) Spalt ist für das Auffangen der

[1]) C. Davisson u. L. Germer, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 619, 1928.

an den schmalen Spalten gestreuten Elektronen vorgesehen. Der Kollimator hat eine Gesamtlänge von 4 cm. Die „Elektronenkanone" ist von dem Apparatgehäuse isoliert. Bei der Messung wird der Gesamtstrom zum Tischchen und zum Gehäuse konstant gehalten. Ströme von der Größenordnung von 10^{-8} bis $5 \cdot 10^{-7}$ Amp. wurden benutzt. Der Spannungsbereich von 6 bis 150 Volt wurde untersucht. Bei kleineren Voltwerten werden die Ergebnisse wenig zuverlässig, da die Kathode nicht als eine Äquipotentialkathode ausgebildet ist. Der Spannungsabfall längs des Wolframglühdrahtes beträgt etwa 1,5 Volt; die Spannung ist dem Mittelpunkt zugeführt. Eine nachträgliche Untersuchung hatte gezeigt, daß die Inhomogenität des Elektronenbündels bis 0,5 Volt betragen konnte. Die Auffänger ($5 \times 10\,\text{mm}^2$) waren durch Pyrexglas isoliert. Das Potential, das die mit Geschwindigkeitsverlusten gestreuten Elektronen zurückhält, ist direkt dem Auffänger zugeführt. Um Kriechströme durch die Pyrexisolation auf die elektrostatischen Schutzelektroden und die Zuführungen der Auffänger zu vermeiden, war im Inneren des Glasapparates das gleiche Potential angelegt wie an den Auffängern. An demselben Potential liegt offenbar auch die gesamte Elektrometeranordnung, die den Strom zu dem Auffänger mißt.

Die Messung geschah mittels Fadenelektrometer nach einer Kompensationsmethode. Die zu messenden Ströme lagen im Bereiche von $5 \cdot 10^{-10}$ bis $5 \cdot 10^{-12}$ Amp. Das Gegenfeld wurde so gewählt, daß Elektronen, die einen Geschwindigkeitsverlust mehr als 1 bis 2 Volt erfahren haben, nicht in die Auffänger gelangen konnten.

Die benutzte Schaltung ist in Fig. 2 wiedergegeben. Das Tischchen (vom Durchmesser 9 mm) gestattete das zu untersuchende Präparat vor der Messung wie auch während derselben auszuglühen. Dies geschah durch Heizen einer bifilar gewickelten Wolframglühspirale. Die Abwesenheit von magnetischen Störfeldern beim Einschalten des Heizstromes wurde einer sorgfältigen Prüfung unterworfen. Durch Ausstrahlung der Glühspirale kann das Präparat auf eine Temperatur von 900° gebracht werden.

Durch Anlegen eines negativen Potentials an die Spirale und Beschießen des Tischchens mit Elektronen konnte die Temperatur bis 1500° erhöht werden, ohne die benachbarten Glasteile des Apparates zu gefährden. Ein Thermoelement (Tantal-Molybdän), an der das Präparat festhaltenden Klammer montiert, diente zur Temperaturmessung (in der Fig. 1 ist das Thermoelement nicht angegeben).

Das zylindrische Gehäuse (B) sowie auch alle anderen Metallteile sind aus Tantalblech angefertigt. Seitliche Deckel tragen zu einer größeren

Steifheit des Systems bei, so daß eine Konstanz des Braggschen Winkels bis auf $^1/_2{}^0$ gesichert wird. Dieser Winkel war mit optischen Mitteln auf einem Goniometer ausgemessen.

Durch eine Öffnung (D) im oberen Teile des Gehäuses, die durch einen leichten Schieber zugedeckt werden konnte, konnte man von einem Glühdraht beliebige Stoffe auf das Tischchen aufdampfen.

Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist das Auflösungsvermögen der Apparatur durch die Breite der Spalte und die Justierungsfehler beim

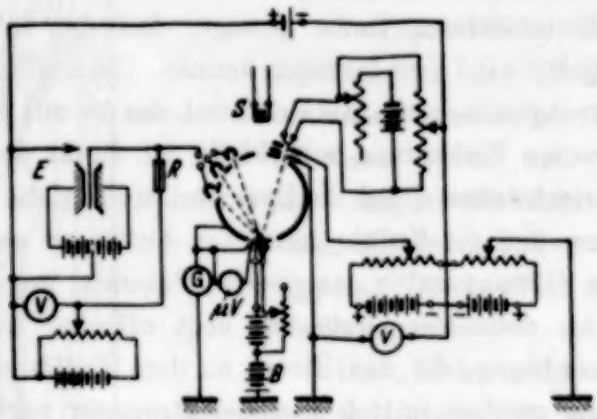


Fig. 2.
E Fadenelektrometer nach Lutz-Edelmann, Empfindlichkeit 250 Teilstriche/Volt. *R* hochohmiger ($10^9 - 10^{10}$ Ω) Widerstand. *μV* Millivoltmeter für das Thermoelement Mo—Ta. *G* Spiegelgalvanometer 10^{-9} Amp. mm. *B* Gegenfeld, das die Elektronen von der Glühspirale das Tischchen zu erreichen verhindert. *S* Glühdraht, von dem die untersuchten Stoffe verdampft wurden.

Zusammensetzen der einzelnen Teile begrenzt. Die dadurch bedingte Unschärfe des Diffraktionsbildes, in Prozenten des Voltwertes ausgedrückt, beträgt für das Tischchen mit $\alpha = 75^0$ 1% und für $\alpha = 55^0$ 3%. Es wird im folgenden gezeigt, daß diese Genauigkeit für die Untersuchung eines so unvollkommenen Einkristalls wie Graphit mehr als ausreichend ist.

Der ganze Apparat war auf einem mit Picein gedichteten Schliff in ein Gefäß aus Molybdänglas eingeführt. Die Zuführung zum Elektrometer geschah mittels eines mit Federn versehenen Platinkontaktes. Bevor man zur Messung schritt, wurden alle Metallteile der Apparatur mit Hochfrequenzströmen im Vakuum auf Gelbglut gebracht und entgast. Das Arbeitsvakuum konnte nach Angaben eines Ionisationsmanometers als 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ mm geschätzt werden.

Das magnetische Erdfeld wurde mit Helmholtzspulen kompensiert.

3. Vorläufige Versuche mit feinkristallinen Stoffen. Um die Bedingungen für ein gutes Arbeiten der Apparatur zu bestimmen, haben wir eine Reihe

von Versuchen über sekundäre Elektronenemission, die, wie bekannt, gegen adsorbierte Gasschichten auf der Präparatoberfläche äußerst empfindlich ist, durchgeführt. Da das Tischchen isoliert war, konnte man direkt die Anzahl der gestreuten Elektronen messen und den gesamten Streukoeffizienten als Funktion der Geschwindigkeit der einfallenden Elektronen bestimmen.

Versuche mit einer Reihe von Metallen: Tantal, Kupfer, Silber, haben gezeigt, daß die sekundäre Emission, nachdem das Objekt einem dauernden Ausglühen unter fortgesetztem Pumpen unterworfen und dann bis auf *Zimmertemperatur* abgekühlt war, kontinuierlich mit der Zeit zunimmt, um sich, einer Gasadsorption zufolge, einem konstanten Wert zu nähern.

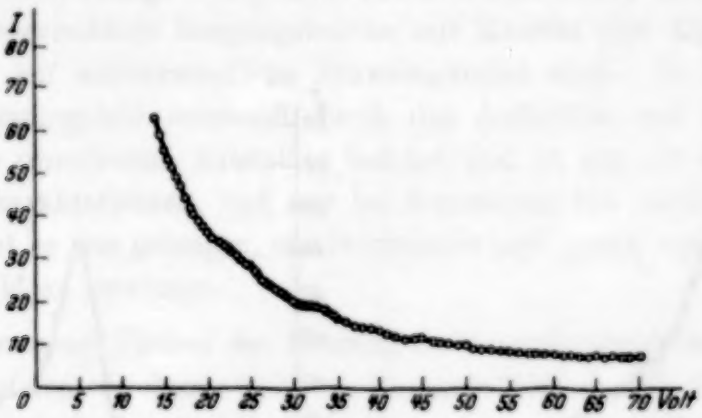


Fig. 3.

Das Abkühlen des Objektes nach dem Ausglühen bis zu einer Temperatur 150 bis 250° ergibt dagegen eine von der Zeit unabhängige Sekundäremission. Wir glauben, daß bei dieser Temperatur keine merkliche Gasadsorption vor sich geht. Daher haben wir alle weiteren Messungen der Elektronenstreuung mit Präparaten durchgeführt, die auf eine solche Temperatur gebracht waren, bei der der Einfluß der Gasadsorption nicht bemerkbar war.

Wir haben folgende feinkristallinen Objekte untersucht: Tantalblech, gewalztes Kupferblech, auf Kupfer und Tantal aufgedampftes Nickel, sowie auf Kupfer aufgedampftes Silber. In allen Fällen, wo ein feinkristallines Material mit ungeordnet orientierten Kristalliten sicher vorlag (z. B. aufgedampftes Nickel und Silber), konnten keine Beugungsmaxima beobachtet werden. Anstatt dieser konnte man an der abfallenden Kurve der kohärent gestreuten Elektronen mehr oder weniger deutlich ausgeprägte Knicke entdecken (Fig. 3 und 4). Die Kurve in Fig. 3 ist an einem Tantalblech nach einem halbstündigen Ausglühen im Vakuum bei 1000° C auf-

genommen. Die Temperatur des Tantals während der Messung betrug 250°. Auf der Abszissenachse sind die Voltgeschwindigkeiten der Elektronen aufgetragen, auf der Ordinatenachse die den kohärent gestreuten Elektronen entsprechenden Ströme zum Auffänger, in willkürlichen Einheiten. Die Fig. 4 ist an auf ein Kupferplättchen aufgedampftem Nickel aufgenommen. Dies Plättchen war aus einem gewalzten Kupferblech ausgeschnitten, mechanisch gereinigt und mit Ammoniumpersulfat geätzt. Es war durch Glühen im Vakuum bei einer Temperatur von 800° im Laufe von 1 Stunde entgast. Die Streuungskurve der Elektronen an der so bearbeiteten Kupferoberfläche ist in Fig. 5 wiedergegeben. Nickel wurde auf das Kupfer durch

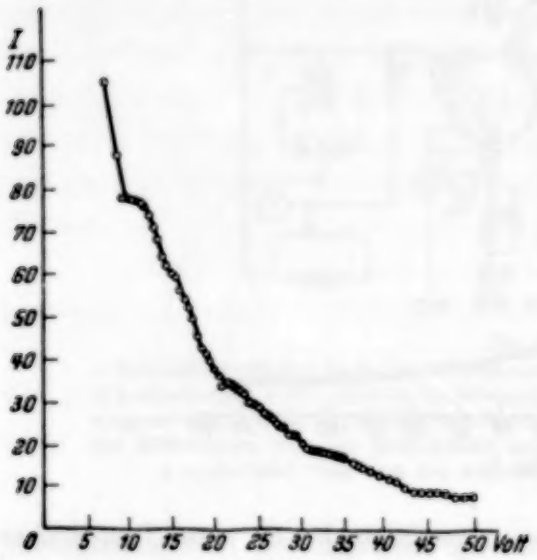


Fig. 4.

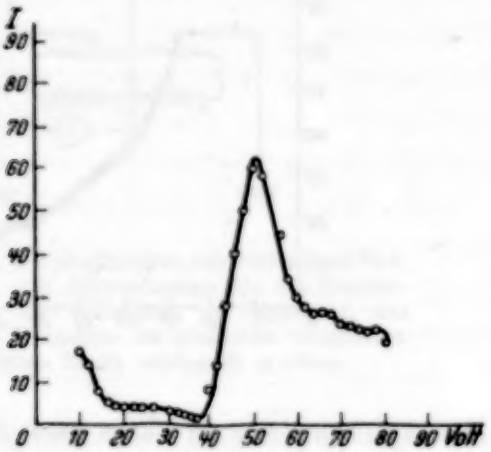


Fig. 5.

Verdampfen eines Nickelglühdrahtes aufgetragen; die Dicke der aufgedampften Schicht betrug etwa 1 Mikron. Während des Verdampfens wurde die Temperatur der Kupferunterlage auf 150° C gehalten. Bevor die Kurve 4 aufgenommen war, wurde die auf Kupfer aufgetragene Nickelschicht während 1 Stunde bei der Temperatur 500° geglüht. Bei der Messung betrug die Temperatur 250° C.

Eine derartige Unschärfe des Beugungsbildes kann als Folge einer Überlagerung der Maxima, die von einer geringen Anzahl von passend orientierten Kristallen stammen, durch einen intensiven abfallenden Untergrund gedeutet werden; dieser ist durch die an der gesamten Menge der Kristalle kohärent gestreuten Elektronen hervorgerufen. Im Falle der Röntgenstrahlen ist ein derartiges Verschleiern des Beugungsbildes von einem polykristallinischen Stoffe nicht vorhanden, da Röntgenstrahlen nur in dem

Falle kohärent gestreut werden, wenn der einfallende Strahl mit den Kristallnetzebenen genau den Braggschen Winkel bildet.

Das Beugungsbild beim Durchgang schneller Elektronen durch dünne Schichten feinkristallinischen Materials bildet eine Zwischenstufe zwischen den beiden beschriebenen Extremfällen für Röntgenstrahlen und langsame Elektronen. So ist z. B. auf Mikrophotographien von Beugungsbildern, die mit schnellen (30 kV) Elektronen an Ammoniumchlorid und Kaliumjodid[1]) von Usyskin gewonnen waren, die Anwesenheit eines solchen Untergrundes deutlich zu sehen. Freilich ist seine Intensität geringer als im Falle langsamer Elektronen.

Diejenigen von uns untersuchten Objekte, in welchen einer orientierten Rekristallisation zufolge sich größere Kristalle ausbildeten (Kupfer, Fig. 5), ergaben unregelmäßige Beugungskurven mit Maxima und Knicken, deren Indizierung auf unüberwindliche Schwierigkeiten stieß. In diesem Falle ist das Beugungsbild eventuell durch das Auftreffen auf irgendwelche Ebenen der orientierten Kristallite bedingt und ist nur für das gegebene Präparat charakteristisch, und nur bei Benutzung von einem Einkristall (Graphit) ist es uns gelungen, ein bestimmtes und genau reproduzierbares Beugungsbild zu gewinnen.

4. Allgemeiner Verlauf der Beugung an Graphiteinkristallen. Als Präparate benutzten wir dünne (0,7 mm) Einkristallplättchen[2]), die von einem größeren Stück Ceylongraphit abgespalten waren. Diese Plättchen hatten einen fetten Glanz; etwaige fremde Einschlüsse waren nicht zu bemerken; die Oberfläche war etwas rauh. Wurde ein Lichtstrahl von so einer Oberfläche reflektiert, so erschien er als ein Konus ungleicher Intensität, der eine Öffnung von etwa 10^0 hatte.

Der Kristall wurde so aufgestellt, daß die Achse dieses Konus durch die Öffnung desjenigen Auffängers lief, der mit der Elektronenquelle symmetrisch zur Kristallnormale lag. Das wurde in der folgenden Weise erzielt. Durch die Spalte der Elektronenkanone wurde das Tischchen mit einem intensiven Lichtbündel bestrahlt und das Präparat so eingestellt, daß der reflektierte Strahlenkonus symmetrisch auf die Blende des Auffängers fiel.

Bevor man zur Messung schritt, wurde die Graphitprobe im Vakuum bei Rotglut geglüht: die Messung geschah bei der Temperatur 200^0; in der Fig. 6 ist nur der wesentliche Teil der Kurve zwischen 6 und 85 Volt auf-

[1]) W. Laschkarew u. I. D. Usyskin, ZS. f. Phys. **85**, 618, 1933.

[2]) Für die Überlassung des Graphitkristalls sind wir Prof. V. Petrow in Leningrad zu größtem Dank verpflichtet.

gezeichnet. Das Maximum bei 9 Volt ist in zweimal kleinerem Maßstab aufgetragen. Ein charakteristisches Merkmal der Kurve ist das rasche Abfallen der Intensität der Maxima mit zunehmender Ordnung der Reflexion. Daß die Intensität in den Minima nicht gleich Null ist, weist ohne weiteres auf das Vorhandensein, in unserem Falle, eines starken kohärenten Untergrundes, der mit steigenden Voltwerten rasch abnimmt. Das Abfallen des Untergrundes geht langsamer vor sich als die Abnahme der Intensität der Beugungsmaxima; dies erschwert die Beobachtung der Maxima in höheren Ordnungen.

Die Kurve (*e*) in derselben Figur, die ohne Maxima verläuft, bezieht sich auf die Beugung an einer nichtentgasten Probe, oder an einer Probe,

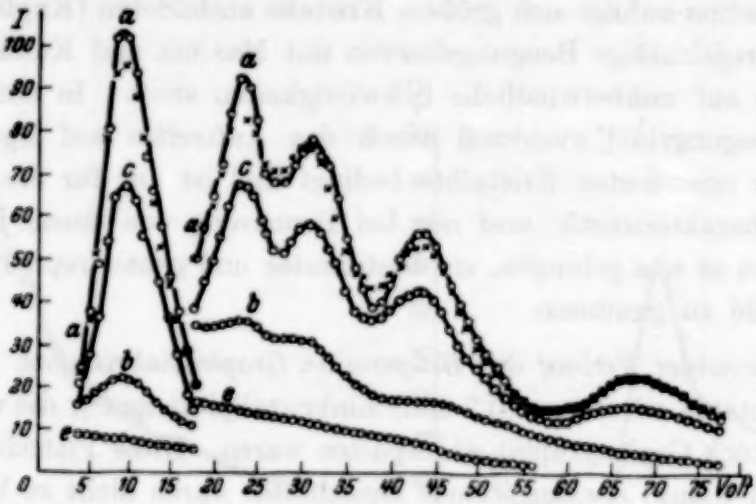


Fig. 6.

die zwar entgast war, aber vor der Messung sich 15 Minuten im Vakuum bei Zimmertemperatur befand. Die Intensität im Minimum fiel auf den halben Wert, im Maximum nahm sie um das Zehnfache ab und näherte sich demjenigen Intensitätswert, der für feinkristallinische Präparate beobachtet wurde. Es ist zu bemerken, daß bei Erwärmung bis auf Rotglut das Entweichen der Gase aus Graphit fast momentan erfolgt; bei nachfolgender Abkühlung bis 200° (Temperatur, bei welcher gewöhnlich alle Messungen an Graphit durchgeführt waren) war keine Gasadsorption zu erkennen. Die Versuche ergaben, daß eine merkliche Gasadsorption an Graphit nur bei 125° beginnt und so langsam vor sich geht, daß man ihren Verlauf nach der Intensitätsabnahme der kohärenten Streuung und das Verschwinden der Maxima einige Stunden lang verfolgen kann. Bei 200° setzt eine allmähliche Entgasung der Oberfläche ein, die aber sehr langsam verläuft.

Fig. 6 *a*, *b*, *c*, *d* veranschaulichen das eben Gesagte. Die Kurve *a* ist an einer Graphitprobe aufgenommen, die nach vorherigem Glühen dauernd, mehr als 1 Stunde, bei 150° gehalten wurde[1]). Sodann wurde die Probe bis 125° abgekühlt und nach Verlauf von 20 bis 40 Minuten Kurve *b* aufgenommen. Wie man bemerkt, ist die Intensität der Maxima um das $2^1/_2$fache gefallen. Sodann wurde die Probe auf 200° gebracht und nach 30 bis 50 Minuten Kurve *c* aufgenommen.

Weiteres Ausglühen im Laufe von 40 Minuten bei derselben Temperatur ergab einen fast völligen Rückgang der Intensität der Maxima auf den ursprünglichen Wert (die entsprechenden Meßpunkte sind als × eingetragen, Kurve *d*).

Ein Auftreten von irgendwelchen neuen Maxima bei Gasadsorption an Graphit konnten wir nicht entdecken.

5. Meßergebnisse. Wir haben mehrere Meßreihen an einer Anzahl von Graphitproben, die von verschiedenen Stellen des Stückes abgespalten waren, durchgeführt. Bei jeder Stellung des Tischchens wurden jedesmal Ströme zu allen drei Auffängern gemessen. Es wurde festgestellt, daß der Strom zum symmetrisch gelegenen Auffänger für den Einfall- und Streuwinkel einander gleich waren, den größten Wert hatte. Der Strom zum nächsten Auffänger war im ersten Maximum etwa achtmal geringer als zum symmetrischen Auffänger.

Das Abfallen der Intensität im unsymmetrischen Auffänger geschieht größtenteils auf Kosten der Intensität der Maxima, die im Vergleich zum Untergrund um ein mehrfaches geschwächt erscheinen und an Schärfe verlieren. Der Untergrund ändert sich relativ wenig. Schließlich verschwinden in dem meist unsymmetrischen Auffänger die Maxima gänzlich.

Die beschriebenen Versuche beweisen, daß die Maxima räumlich stark ausgedehnt sind, was mit den Beobachtungen von Davisson und Germer und von Farnsworth an anderen Kristallen in vollem Einklang ist. In unserem Falle kann diese Verwaschenheit nicht durch die Kristallverzerrung erklärt werden, da, wie erwähnt, diese nicht mehr als 5° betragen konnte, und ist in der Natur der Erscheinung selbst begründet. In einem analogen Versuch mit einem feinkristallinischen Aggregat ist eine merkliche Abhängigkeit der Streuintensität vom Winkel nicht zu beobachten, was auch zu erwarten ist.

---

[1]) Identische Kurven ergeben sich auch bei höheren Temperaturen.

Die Untersuchung derjenigen Voltwerte, bei denen Maxima auftreten, in Abhängigkeit vom Einfallswinkel auf den Kristall, wurde bei Winkelwerten 75, 65 und 55°, die die Apparatur zuläßt, durchgeführt. In Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie wurde ein Verschieben der Maxima zu höheren Voltwerten mit abnehmenden Einfallswinkeln gefunden. Was die Reproduzierbarkeit der Resultate betrifft, so kann man sagen, daß die Lage der Maxima immer besser reproduziert werden konnte als ihre relative Intensität; sie variierte für verschiedene Proben im Bereiche von etwa 4 Volt ($\pm$ 2 Volt von dem Mittelwert).

Die relative Intensität variiert beträchtlich. So wird das Maximum im Gebiete 23 bis 25 Volt, das auf der Fig. 6 stärker als das Maximum bei 31 bis 33 Volt erschien, in anderen Fällen schwächer als dieses ausgeprägt, und ist manchmal nur als Knick zu erkennen. Zuweilen begegnet man umgekehrten Verhältnissen. Das schwache Maximum im Gebiete bei 87 Volt ist unter Umständen so schwach, daß es nur als Knick auf abfallendem Untergrund wahrgenommen werden kann.

Die Ermittlung der Lage der Maxima, die sich als verwaschene Erhöhungen auf einem abfallenden Untergrunde äußern, kann nicht mit großer Genauigkeit durchgeführt werden. Wenn man die Breite der Maxima und ihre Lage auf einem abfallenden Untergrunde berücksichtigt, so wird ein möglicher Fehler in der Angabe der Lage der Maxima durchaus natürlich erscheinen. Im Gebiete großer Voltwerte (von 70 bis 150 Volt), wo die Maxima sehr flach verlaufen, kann der Fehler sogar einen größeren Wert $\pm$ 8 Volt betragen.

Zum Schluß möchten wir bemerken, daß wir an zwölf Graphitproben, die wir untersucht haben, immer dieselben Maxima beobachteten. Zwar gelang es nicht immer, das Maximum bei 87 Volt mit Zuverlässigkeit zu beobachten, da es sehr schwach ist, worauf schon näher eingegangen war.

6. Indizierung der Maxima und das innere Potential. Der Graphitkristall gehört, wie es Hull, Debye, Scherrer u. a. festgestellt haben, zum hexagonalen System. Die Spaltfläche, an welcher wir die Beugung beobachteten, ist die Basisfläche (0001). Die Elementarzelle von den Abmessungen $a = 2{,}47$ Å und $c = 6{,}82$ Å enthält vier Atome mit den Koordinaten:

$$0\ 0\ 0 \qquad \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{3}\ p$$
$$0\ 0\ \tfrac{1}{2} \qquad \tfrac{1}{3}\ \tfrac{2}{3}\ \tfrac{1}{2} + p,$$

wo p ein kleiner Bruch ist.

Nach dem Befunde Hulls[1]) ist $p = {}^1/_{14}$, nach Bernal[2]), Mauguin[3]) und Ebert[4]) ist p noch geringer. Die kristallographische Identitätsperiode in den Ebenen (0001) beträgt 6,82 Å; von den vier Ebenen, die dieser Periode zugeordnet sind, sind die erste und die dritte bzw. die zweite und die vierte voneinander um die halbe Periode entfernt. Die Anordnung in der ersten und dritten Ebene ist vollkommen gleich, in der zweiten und der vierten kann sie durch eine gegenseitige Translation in diesen Ebenen erhalten werden. Es ist dementsprechend wahrscheinlich, daß diese Ebenen, die identische Atome enthalten und gleichartig gelagert sind, mit einer halben Phasendifferenz relativ zur vollen Periode streuen müssen und die Maxima ungerader Ordnung zum Verschwinden bringen. Dies wird tatsächlich für Röntgenstrahlen beobachtet. Die Beugung der Elektronen ergibt aber eine größere Anzahl der Maxima, als man erwarten könnte.

Bei ihrer Entzifferung benutzten wir die bekannte Formel

$$V = \frac{150}{4 \sin^2 \alpha} \left(\frac{n}{a}\right)^2 - \frac{\Phi}{\sin^2 \alpha} = V_c - \frac{\Phi}{\sin^2 \alpha},$$

wo V der beobachtete Voltwert, V_c der Voltwert, der mit der Annahme eines inneren Potentials gleich Null $\Phi = 0$ berechnet ist, p die Ordnung der Reflexion, a der Parameter, α der Braggsche Winkel sind. Bei der Indizierung wurde die Reflexionsordnung immer so gewählt, daß Φ einen möglichst konstanten Wert behielt. Wieweit dies möglich ist, kann man aus der folgenden Tabelle ersehen.

n	$\alpha = 75^0$			$\alpha = 65^0$			$\alpha = 55^0$		
	V	V_c	Φ	V	V_c	Φ	V	V_c	Φ
6	9	31	21	10	36	21	11	44	22
7	24	43	18	28	49	17	27	51	21
8	33	56	21	40	63	19	49	78	19
9	47	71	22	51	82	25	69	98	19
10	69	87	17	78	99	17	90	121	21
11	87	105	17	—	120	—	110	147	25
12	106	125	18	120	143	19	148	175	18
Mittelwerte in Volt . . .			19			20			21

Gemeinsamer Mittelwort $\Phi = 20$ Volt.

[1]) A. Hull, Phys. Rev. **10**, 661, 1917.

[2]) I. Bernal, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 749, 1924; $p < {}^1/_{18}$.

[3]) C. Mauguin, Journ. de phys. et le Radium **6**, 38, 1925; $p < {}^1/_{60}$ oder $p = 0$.

[4]) F. Ebert, Dissertation Greifswald 1925. $p = 0$.

Das angegebene Indizierungsschema wird dadurch unterstützt, daß alle beobachteten Maxima in dies Schema ohne Unterbrechung eingereiht werden können und für das innere Potential sich ein in nur ziemlich engen Grenzen schwankender Wert ergibt. Nur in einem Falle weicht er um 25% vom Mittelwerte ab (neunte Ordnung bei $\alpha = 65^0$).

Es ist schwer zu entscheiden, ob das Abweichen von Φ vom Mittelwert reeller Natur ist, obgleich der Wert 5 Volt etwa zweimal größer als derjenige Fehler erscheint, welcher bei der Ermittlung der Lage der Maxima begangen werden kann; um so mehr, da die in die Tabelle eingetragenen Zahlen Mittelwerte für zehn Beobachtungsreihen für $\alpha = 75^0$ und für je drei Beobachtungsreihen für $\alpha = 65$ und 55^0 darstellen.

Wenn man versucht, die Maxima auf eine andere Art zu indizieren, so erhält man viel größere Schwankungen von Φ oder ganz unwahrscheinliche Werte von — 3 Volt bis + 9 Volt, wenn man das erste Maximum als Maximum vierter Ordnung ansieht und die übrigen der Reihe nach indiziert. Oder von 5 bis 25 Volt, wenn man wiederum von der vierten Ordnung beginnt, aber gewisse Stellen leer läßt, um negative Werte des Potentials zu vermeiden.

Die durch verschiedene Indizierungsarten gewonnenen Werte des inneren Potentials sind in Fig. 7 zusammengestellt. Auf der Abszissenachse sind diejenigen Ordnungen angegeben, welche wir den von uns beobachteten sieben Maxima zuschreiben. Auf der Ordinatenachse sind die ihnen entsprechenden Werte des Potentials aufgetragen.

Wir müssen gestehen, daß das Problem der Indizierung mehrere Lösungen zuläßt, deren Wahrscheinlichkeit nur auf indirektem Wege geschätzt werden kann; z. B. kann man ein konstantes und von Null verschiedenes positives Potential fordern, wie wir es getan haben. Allerdings wird es vorsichtig genug erscheinen, wenn wir behaupten, daß unsere Versuchsergebnisse befriedigend gedeutet werden können, wenn wir ein nahezu konstantes inneres Potential von etwa 20 Volt annehmen.

Setzt man diesen Wert des inneren Potentials (20 Volt) voraus, so kann man versuchen, die Konzentration der freien Elektronen in Graphit zu bestimmen, wenn man für sie die Fermistatistik als gültig ansieht.

Nimmt man für die Austrittsarbeit des Graphits den Wert 4 Volt an, so erhält man

$$W_i = 20 - 4 = 16 \text{ Volt};$$

die Berechnung nach bekannten Formeln ergibt etwa $2^1/_2$ freie Elektronen pro Kohlenstoffatom.

7. Verbotene Reflexionen. Wie man auch unsere Kurven zu indizieren versucht, so kommt man doch mit den normalen Maxima allein nicht aus, da man in diesem Falle für das letzte Maximum $\Phi > 100$ Volt annehmen muß, was augenscheinlich nicht zutreffend sein kann. In unserem Falle sind die verbotenen Maxima den sogenannten halbzahligen Maxima von

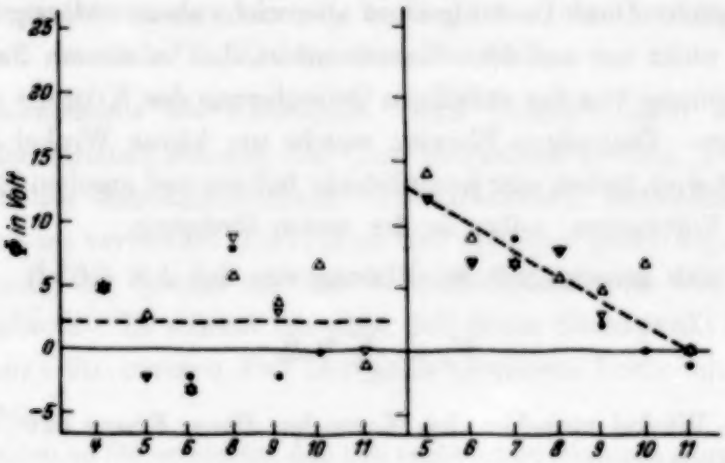


Fig. 7a.

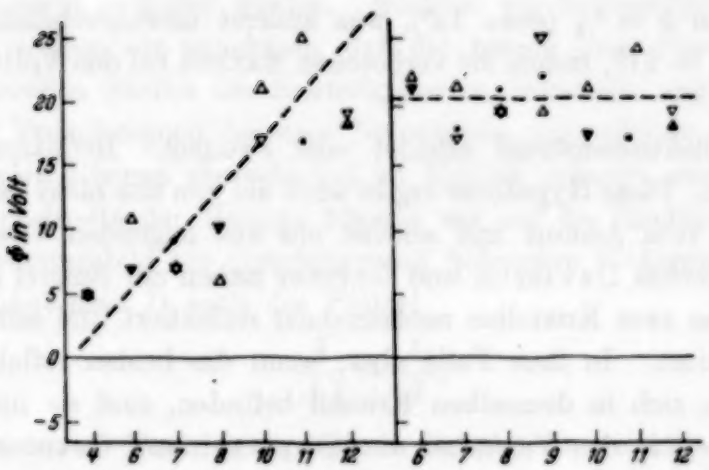


Fig. 7b.

Fig. 7.
• $\alpha = 75°$, ▽ $\alpha = 65°$, △ $\alpha = 55°$.

Rupp und Farnsworth ganz analog. Wir möchten hier die möglichen Ursachen ihres Auftretens näher diskutieren. Wir bemerken zunächst, daß sie ihren Eigenschaften nach in keiner Weise sich von ihren normalen Nachbarn auszeichnen. Die Intensität der verbotenen Maxima ist von derselben Größenordnung wie die der normalen; wie jene haben auch diese einen durch Volumeneffekt verursachten Ursprung: Verschwinden ohne

Verschiebung in der Voltskale bei Ungleichheit des Einfalls- und Reflexionswinkels.

Folgende Erklärungen können in Frage kommen:

1. Beugungsmaxima entstehen an Ebenen, die gegen die Basisfläche des Graphits geneigt sind. Die Reflexion wird infolge der Verzerrung des Kristalls möglich. Diese Deutung kann aber nicht als zuverlässig betrachtet werden, und nicht nur aus dem Grunde allein, daß in diesem Falle die gesamte Erscheinung von der zufälligen Orientierung des Kristalls im Azimut abhängig wäre. Diejenigen Ebenen, welche um kleine Winkel zur Basisfläche geneigt sind, haben sehr komplizierte Indizes und ergeben Reflexionen bei höheren Voltwerten, selbst in der ersten Ordnung.

Es läßt sich zeigen, daß für Ebenen von der Art $(10\bar{1}\,l)$

$$V_c = \frac{8{,}7}{\alpha^2} \text{ Volt}$$

ist, wo α den Winkel zwischen den Normalen dieser Ebene bzw. der Basisebene bezeichnet.

Der Braggsche Winkel ist gleich 75^0 angenommen.

Setzt man $\alpha = {}^1/_5$ (etwa 12^0), was äußerst unwahrscheinlich ist, so erhält man $V_c = 217$, indem die verbotenen Maxima bei den Voltwerten 24, 47, 87 liegen.

2. Der Elektronenstrahl erleidet eine zweifache Reflexion an den Kristallebenen. Diese Hypothese ergibt auch die von uns nicht beobachtete Abhängigkeit vom Azimut und scheint uns aus folgenden Überlegungen unzulässig. Bereits Davisson und Germer haben ein Bündel langsamer Elektronen von zwei Kristallen nacheinander reflektiert und seine geringe Intensität notiert. In dem Falle aber, wenn die beiden reflektierenden Ebenenscharen sich in demselben Kristall befinden, sind sie nicht durch ein Vakuum, wie in den Versuchen von Davisson und Germer, sondern durch ein stark absorbierendes Medium getrennt. Die Größe der Absorption, die man aus der Breite der Beugungsreflexionen oder aus unmittelbaren Messungen der Absorption der Elektronen in dünnen Schichten abschätzen kann, drängt uns zu dem Schluß, daß im vorliegenden Falle ein Atom, das an sekundärer Streuung teilnimmt, tatsächlich nur Wellen von wenigen ihn umgebenden Nachbaratomen streuen kann. Diese Wellen bilden noch keine durch Interferenz verstärkte Wellenfront. Dementsprechend soll eine derartige zweifache Streuung Intensitäten hervorrufen, die verschwindend klein sind, selbst im Vergleich mit denen, die in Davissons und Germers Versuchen beobachtet wurden.

Im Falle schwach absorbierender Medien, wie es für Röntgenstrahlen und manche Kristalle der Fall ist, könnte eine solche zweifache Reflexion vielleicht Platz finden, wenn die strenge Erfüllung der Braggschen Bedingung, die die schwache Absorption mit sich führt, diese Möglichkeit nicht ausgeschlossen hätte. Deshalb wurde eine derartige zweifache Reflexion für Röntgenstrahlen auch niemals beobachtet. Man ist gezwungen zu glauben, daß sie auch bei Elektronenwellen fehlt.

3. Beimengungen im Einkristall. Als Beimengungen mögen auch die durch den Kristall absorbierten Gase betrachtet werden. Dieser Standpunkt über das Zustandekommen der verbotenen Reflexionen ist von vielen Forschern vertreten. Davisson und Germer geben sogar graphisch die Anordnung der Atome auf der Kristalloberfläche an und bezeichnen sie als adsorbierte. Es scheint uns aber, daß dieser Standpunkt Davissons und Germers für unseren Fall nur unter gewissem Vorbehalt angewandt werden kann.

Wir halten es für erwiesen, daß die verbotenen Maxima durch Volumeneffekt hervorgerufen sind, d. h. sie können durch eine Oberflächenadsorption von Gasen nicht gedeutet werden. Möchten wir halbzahlige Maxima gewinnen, so sollten wir annehmen, daß die Atome eines Gases bzw. eines anderen fremden Stoffes im Kristallgitter in Schichten angeordnet sind, wobei mit Fremdatomen besetzte Netzebenen mit solchen von fremden Atomen freien Ebenen abwechselnd im Kristall gelagert sind.

Aus der Breite der Maxima können wir auf die Eindringungstiefe D der das Beugungsbild am Graphitkristall liefernden Elektronen schließen. Berechnet man D nach der Formel

$$\frac{\lambda}{\Delta\lambda} = \frac{D}{\lambda},$$

so ergibt sich eine Eindringungstiefe in Graphit für verschiedene Maxima von etwa zwei bis drei vollen Perioden, d. h. sie kann im Mittel als etwa 15 Å geschätzt werden. Eine Eindringungstiefe von dieser Größe könnte ausreichen, um die Periodizität von 6,8 Å, die das Vorhandensein der verbotenen Maxima erklären könnte, hervortreten zu lassen.

Zusammenfassung. Mit einer von den Verfassern konstruierten Apparatur wurde die Beugung von langsamen Elektronen an Graphiteinkristallen und einer Reihe feinkristallinischer Stoffe nach der Methode des konstanten Winkels, im Bereiche von 6 bis 150 Volt, untersucht.

Feinkristallinische Stoffe mit ungeordnet orientierter Kristallite — Silber, Nickel — ergaben keine Maxima auf der Kurve der kohärenten

Streuung. Proben mit während der Rekristallisation aufgewachsenen Körnern (gewalztes Kupfer) ergaben ein verwickeltes Streuungsbild mit Maxima und Knicken.

Einkristalliner Graphit ergab ein räumliches Diffraktionsbild. Im Bereiche von 6 bis 150 Volt wurden sieben Maxima beobachtet. Es wird gezeigt, daß einige von ihnen sicher als verbotene angesehen werden müssen; etwaige Deutungen derselben werden diskutiert.

Verschiedene Möglichkeiten bei der Indizierung der Beugungsmaxima an Graphit werden betrachtet. Es wird gezeigt, daß die Annahme eines konstanten inneren Potentials von der Größe 20 Volt am besten den Versuchsergebnissen entspricht.

Die unter Voraussetzung der Fermistatistik berechnete Zahl der freien Elektronen im Graphit ergab nahezu 2 pro Kohlenstoffatom.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Prof. Dr. P. I. Lukirsky für sein ständiges Interesse an dieser Arbeit unseren Dank auszusprechen.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien des Thalliums.

Von **A. Filippov** und **W. Prokofjew** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Juli 1933.)

In einer besonderen Anordnung mit einem Flußspatinterferometer wurde die anomale Dispersion im Thalliumdampfe untersucht. Es sind für sechs Glieder der ersten und zweiten Nebenserien Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt. Mit der Zunahme der variablen Hauptquantenzahl nehmen die Übergangswahrscheinlichkeiten in der diffusen Serie $6\,^2P_{1/2} - m\,^2D_{3/2}$ monoton ab. Dies gilt aber nicht für die Übergangswahrscheinlichkeiten in der scharfen Nebenserie $6\,^2P_{1/2} - n\,^2S_{1/2}$. Die Übergangswahrscheinlichkeit des vierten Gliedes der scharfen Nebenserie ist 1,81mal größer als die des dritten. Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit des ersten Gliedes der diffusen Serie zu der des ersten Gliedes der scharfen und die Übergangswahrscheinlichkeit der nicht in eine Serie eingeordneten Linie $\lambda = 2210$ Å wurde gemessen.

Die Theorie von Schrödinger bietet im Vergleich mit der Theorie von Bohr große Vorteile, da sie nicht nur die Berechnung von Frequenzen, sondern auch die von Intensitäten ermöglicht. Deshalb ist es ganz verständlich, daß eine ganze Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten der Schrödingerschen Theorie gewidmet ist. Ein großer Teil der Untersuchungen bezieht sich auf Wasserstoff und Alkalimetalle. Die Intensitätsänderung in der Balmerserie haben Carst und Ladenburg[1]) mittels der Hakenmethode ausgemessen. Snoek[2]) hat zu demselben Zweck die Intensität der Emissionslinien untersucht. Am ausführlichsten sind die Hauptserien des Lithiums und Natriums ausgemessen worden. Es wurden die zwölf ersten Glieder der Hauptserie des Lithiums mittels der Hakenmethode untersucht[3]). Die Glieder 3 bis 12, das Serienende und der anschließende Bereich der kontinuierlichen Absorption wurden nach der Absorptionsmethode ausgemessen[4]). Zur Bestimmung der Intensitäten der ersten 16 Glieder der Hauptserie des Natriums wurde die Hakenmethode verwendet[5]). Bei der Bestimmung der Intensitäten der Glieder 3 bis 11

[1]) A. Carst u. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 192, 1928.
[2]) I. L. Snoek jr., ebenda **52**, 654, 1929.
[3]) A. Filippov, ebenda **69**, 526, 1931.
[4]) B. Trumpy, ebenda **44**, 575, 1927; **47**, 804, 1928.
[5]) A. Filippov u. W. Prokofjew, ebenda **56**, 458, 1929.

und des kontinuierlichen Bereiches, der sich an das Serienende anschließt, benutzte Trumpy[1]) die Absorptionsmethode. Beim Kalium sind verhältnismäßig wenige Glieder untersucht worden. Rasetti[2]) hat mittels der Methode von Puccianti die fünf ersten Glieder der Hauptserie des Kaliums ausgemessen. Filippov[3]) bediente sich zur Bestimmung der Intensität der sieben ersten Glieder der Hauptserie des Kaliums der Hakenmethode von Roschdestwensky. Mittels derselben Methode wurden die Intensitäten der drei ersten Dublette der Hauptserie des Rubidiums und der vier ersten Dublette des Cäsiums bestimmt[4]).

Das Thalliumatom ist als Objekt für die Untersuchung der Intensitätsänderung innerhalb der Nebenserie sehr geeignet. Der niedrigste Hauptterm ist beim Thalliumatom der Dubletterm $^2P_{1/2,\,3/2}$, der aus einem Normalterm $^2P_{1/2}$ und aus einem metastabilen Term $^2P_{3/2}$ besteht. Im Zusammenhang damit besteht das Absorptionsspektrum des Thalliums aus vier Serien. Es ist möglich, zwei von ihnen — $6\,^2P_{1/2} - m\,^2D_{3/2}$ und $6\,^2P_{1/2} - n\,^2S_{1/2}$ — mit einem Spektralapparat von nicht allzuhohem Auflösungsvermögen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (600 bis 700° C) zu beobachten, wobei zwei andere, $6\,^2P_{3/2} - m\,^2D_{3/2}$ und $6\,^2P_{3/2} - n\,^2S_{1/2}$, nur bei genügender thermischer Anregung (800, 900° C), bei der sich schon eine ausreichende Atomzahl im Zustande $6\,^2P_{3/2}$ befindet, zu beobachten sind.

Die Intensität der ersten Glieder der Nebenserien des Thalliums wurde mehrfach gemessen. Fermi und Rasetti[5]), sowie Prokofjew und Solowiew[6]) untersuchten die Metastabilität des Energieniveaus $6\,^2P_{3/2}$ und die Änderung mit der Temperatur der Anzahl der Atome, die sich in diesem Zustande befinden. Ihre Forschungen haben gezeigt, daß das Verhältnis der Zahl der Dispersionszentren für die Linien 3776 ($6^2P_{1/2} - 7^2S_{1/2}$) und 5350 ($6^2P_{3/2} - 7\,^2S_{1/2}$) sich mit der Temperatur nach dem Boltzmannschen Gesetz ändert und zwar

$$\mathfrak{N}_{3776} : \mathfrak{N}_{5350} = c\,e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}},$$

wo E_1 und E_2 die Energien des Atoms im Zustande $6\,^2P_{1/2}$ und $6\,^2P_{3/2}$, T die absolute Temperatur, k und c Konstanten bedeuten. Die Zahl $\mathfrak{N}$

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925; **71**, 720, 1931.
[2]) F. Rasetti, Lincei Rend. (6) **6**, 503, 1927.
[3]) A. Filippov, Phys. ZS. d. Sowjet-Union, im Druck.
[4]) D. Roschdestwensky, Trans. Opt. Inst. Leningrad **2**, Heft 13, 1921.
[5]) E. Fermi u. F. Rasetti, ZS. f. Phys. **43**, 379, 1927.
[6]) W. Prokofjew u. W. Solowiew, ebenda **48**, 276, 1928.

der Dispersionszentren ist mit der Wahrscheinlichkeit A des spontanen Überganges und mit der Oszillatorenstärke f durch die bekannte Beziehung

$$f_{ik} = A_{ki}\frac{g_k}{g_i}\frac{\tau_{ki}}{3}, \qquad \mathfrak{N}_{ik} = f_{ik}N_i \text{ [1]} \tag{1}$$

verknüpft. Dabei bedeuten g_k und g_i statistische Gewichte der Zustände k und i, und τ_{ki} ist

$$\frac{3mc^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{ki}^2}.$$

Prokofjew und Solowiew haben mittels dieser Beziehung gezeigt, daß die Linien des Thalliums 3776 und 5350 gleiche Übergangswahrscheinlichkeiten haben. Kuhn[2]) und Kwater[3]) haben die Oszillatorenstärken der ersten Glieder der scharfen und diffusen Serien bestimmt. Mittels der Methode der Magnetorotation hat Kuhn für den Übergang $6\,^2P_{1/2} - 7\,^2S_{1/2}$ ($\lambda = 3775{,}87$) $f = 0{,}08$, für den Übergang $6\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$ ($\lambda = 2767{,}97$) $f = 0{,}20$ bestimmt.

$$\frac{f_{2768}}{f_{3776}} = 0{,}40 \pm 0{,}04.$$

Auf solche Weise ist die Oszillatorenstärke f des ersten Gliedes der ersten Nebenserie 2,5mal größer als die des entsprechenden Gliedes der zweiten Nebenserie. Die ersten Glieder der Nebenserien mit dem unteren Niveau $6\,^2P_{3/2}$, namentlich die Linien 5350 ($6\,^2P_{3/2} - 7\,^2S_{1/2}$) und 3529 bis 3519 ($6\,^2P_{3/2} - 6\,^2D_{3/2,\,5/2}$), hat Kwater untersucht. Sein Ergebnis ist

$$\frac{f_{5350}}{f_{3529} + f_{3519}} = 0{,}37 \pm 0{,}02.$$

Wenn man die Werte von Kuhn und Kwater vergleicht, so ist zu schließen, daß die Verhältnisse der f-Werte für die ersten Glieder, die von den Niveaus $6\,^2P_{1/2}$ und $6\,^2P_{3/2}$ stammen, einander im Bereich der Fehlergrenzen des Experimentes gleich sind.

Theoretisch wurden die f-Werte für das Thalliumatom noch nicht berechnet. Die Berechnung ist schon möglich, doch bietet sie noch größere Schwierigkeiten, als im Falle der Alkalimetalle. Prokofjew[4]) hat für die

[1]) Vgl. z. B. R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **48**, 15, 1928.

[2]) W. Kuhn, Det Kgl. Danske Vidensk. Selskab. Mathematisk-fysiske Meddelelser **7**, 12, 1926.

[3]) Noch nicht veröffentlicht, nach freundlicher Mitteilung von Herrn Kwater.

[4]) W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **58**, 255, 1929.

Nebenserien des Natriums die f-Werte berechnet und folgende Zahlen erhalten:

$$f_{3\,^2P-3\,^2D} = 0{,}832, \qquad \frac{f_{3\,^2P-4\,^2S}}{f_{3\,^2P-3\,^2D}} \sim 0{,}2.$$
$$f_{3\,^2P-4\,^2S} = 0{,}163,$$

Daraus ist zu schließen, daß die Glieder der ersten Nebenserie des Natriums und des Thalliums intensiver sind als die der zweiten Nebenserie. Die neuesten Ergebnisse von Levy[1]) über die anomale Dispersion im angeregten Helium zeigen, daß die erste Nebenserie intensiver ist als die zweite. Es ist sehr wahrscheinlich, daß dasselbe auch für andere Elemente gilt. Das Thalliumatom wurde von den Verfassern dieser Arbeit mit der Absicht, die Intensitätsänderung innerhalb der Nebenserien zu untersuchen, gewählt. Thallium ist für Untersuchung sehr geeignet, da es niedrigen Siedepunkt und einige Nebenserien im Absorptionsspektrum hat.

Es wurde beabsichtigt, die f-Werte für so viel wie möglich Glieder der scharfen und der diffusen Nebenserie auszumessen, doch ist dies wegen der intensiven kontinuierlichen Absorption und auch anderen ungünstigen Umständen nur für sechs Glieder gelungen. Die Wellenlängen der untersuchten Linien sind in der Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Erste Nebenserie		Zweite Nebenserie	
2767,97	$6\,^2P_{1/2} - 6\,^2D_{3/2}$	3775,87	$6\,^2P_{1/2} - 7\,^2S_{1/2}$
2379,66	$- 7\,^2D_{3/2}$	2580,23	$- 8\,^2S_{1/2}$
2237,91	$- 8\,^2D_{3/2}$	2316,01	$- 9\,^2S_{1/2}$
2168,68	$- 9\,^2D_{3/2}$	2207,13	$- 10\,^2S_{1/2}$
2129,39	$- 10\,^2D_{3/2}$	2152,08	$- 11\,^2S_{1/2}$
2105,1	$- 11\,^2D_{3/2}$	2119,2	$- 12\,^2S_{1/2}$

Neben den Wellenlängen [nach Paschen-Götze[2])] ist auch ihre Serienanordnung angegeben. Die Werte der Hauptquantenzahlen in den Serienformeln sind die wirklichen. Von den Linien, die dem Übergange aus dem metastabilen Niveau $6\,^2P_{3/2}$ entsprechen, wurden nur zwei Glieder der ersten Nebenserie untersucht. Diese Linien sind:

$$\lambda = 3529{,}58 \text{ bis } 3519{,}39,$$
$$\lambda = 2921{,}63 \text{ „ } 2918{,}43.$$

Andere Linien der ersten und zweiten Nebenserien wurden beobachtet, aber nicht ausgemessen, da die Dispersion neben ihnen zu gering und neben den ersten Gliedern der dem Niveau $6\,^2P_{1/2}$ entsprechenden Serien zu groß war.

[1]) S. Levy, ZS. f. Phys. **72**, 578, 1931.

[2]) F. Paschen u. R. Götze, Seriengesetze der Linienspektren, Berlin 1922.

Die Apparatur, mit der die Messungen ausgeführt wurden, ist im wesentlichen dieselbe wie bei der Untersuchung der Alkalien. In der zitierten Arbeit von dem einen von uns ist sie ausführlich beschrieben[1]). In den Strahlengang eines besonders konstruierten Interferometers mit Flußspatplatten wurden zwei Quarzröhren gebracht. In einer von ihnen befand sich etwas Thallium (von Kahlbaum). Die Röhren wurden mittels eines Heraeusschen Ofens geheizt. Dieser war 60 cm lang und 65 mm breit. In das Quarzrohr wurde ein Eisenrohr eingebracht, um die Beschädigung des Quarzes durch Thalliumdampf zu vermeiden. Beide Quarzrohre waren parallelgeschaltet und wurden mittels einer Ölpumpe auf 0,005 mm evakuiert. Um die Destillation des Thalliums in die kalten Enden des Rohres zu verhindern, wurde in das Rohr Argon eingeführt. In einigen Fällen haben wir die Gase, die sich aus dem Metall bei der Erhitzung ausscheiden, nicht evakuiert. Der Druck des zur Verhinderung der Destillation eingeführten Argons wurde von 1 bis 5 mm, in Abhängigkeit vom Metalldampfdruck, variiert.

Als Lichtquelle wurde eine Wasserstofflampe verwendet. Drei Versuchsreihen mittels dreier Spektrographen von Schmidt & Haensch, von Hilger und von Zeiss wurden durchgeführt.

1. Mittels des großen Quarzspektrographen von Schmidt & Haensch wurde die Dispersion neben den Thalliumlinien, deren $\lambda > 2200$ Å, erforscht. 2. Mittels desselben Spektralapparates wurde auf Schumannplatten die Dispersion neben den Linien zwischen 2250 bis 2070 Å aufgenommen. Am ausführlichsten ist in dieser Versuchsreihe die Dispersion neben der Linie $\lambda = 2207$ untersucht. Aufnahmen, die zur Messung der Dispersion neben den Linien, deren $\lambda < 2100$ Å, verwendbar wären, haben wir nicht erhalten. Bei $\lambda < 2100$ Å war es nur möglich, Spuren von Interferenzstreifen zu beobachten. 3. Wir versuchten mittels der Spektrographen von Hilger und von Zeiss, die gemeinsame Grenze der Nebenserien zu erreichen; dazu wurden die Spektralapparate unter Benutzung eines geringen Auflösungsvermögens verwendet. Mit einem breiten Spalte (0,07 anstatt 0,02 bis 0,03 mm) und bei einer großen Expositionszeit (bis 40 anstatt 4 bis 8 Minuten) wurde die Dispersion bis $\lambda = 2060$ Å beobachtet. Bei $\lambda < 2060$ Å waren keine Streifen mehr zu sehen. Bei der Untersuchung von Natrium mittels der Apparatur, welche zur Messung des kurzwelligen Spektrums des Thalliums diente, war es leicht, das Dispersionsspektrum bis 2000 Å zu

[1]) A. Filippov, l. c.

beobachten (Spaltbreite 0,10 mm und Expositionsdauer 5 Minuten). Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Schwierigkeiten der Untersuchung des kurzwelligen Spektrums des Thalliums durch die intensive kontinuierliche Absorption verursacht sind.

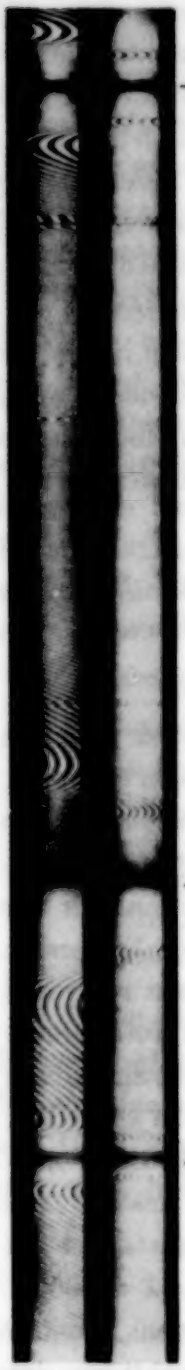


Fig. 1.

Die Dispersion im Thalliumdampfe wurde zwischen 600 und 1075° C aufgenommen. Bei der letztgenannten Temperatur war es möglich, sehr viele Linien zu beobachten, die dem Übergange aus dem metastabilen Zustande $6^2P_{3/2}$ entsprechen. Es war nicht zweckmäßig, die Temperatur höher als 1075° C zu steigern, da die Dispersion dabei so stark wurde, daß die Messungen sehr erschwert und in manchen Fällen sogar unausführbar wurden. Die Fig. 1 zeigt die anomale Dispersion und die Haken neben den zwei ersten Linien der beiden Hauptserien. Auf dem Hintergrunde der großen Dispersion neben diesen Linien ist es möglich, die schwache Dispersion neben den vom metastabilen Zustande ausgehenden Linien zu beobachten.

Ergebnisse und deren Diskussion. Absolute Messungen der Zahl der Dispersionszentren waren nicht möglich, da die Länge der Thalliumdampfschicht im Rohre nicht bekannt war. Deshalb haben wir nur die Verhältnisse dieser Zahlen für benachbarte Linien jeder Serie bestimmt. Die Formeln, nach denen die Rechnungen durchgeführt sind, kann man nebst ihrer ausführlichen Ableitung in der Arbeit von Roschdestwensky über die Intensitäten der Spektrallinien der Alkalien finden[1]). Die Übergangswahrscheinlichkeiten wurden nach der Formel

$$\frac{A_i}{A_{i+1}} = \frac{f_i}{f_{i+1}} \left(\frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_i}\right)^2 \qquad (2)$$

berechnet. Diese Formel ist leicht aus der Formel (1) abzuleiten.

In der Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte der Verhältnisse für beide Serien des Thalliums zusammengestellt.

[1]) D. Roschdestwensky, l. c.

Tabelle 2.

Erste Nebenserie			Zweite Nebenserie		
λ in Å	$f_i : f_{i+1}$	$A_i : A_{i+1}$	λ in Å	$f_i : f_{i+1}$	$A_i : A_{i+1}$
2768	3,88 (30)	2,87	3776	7,46 (17)	3,48
2380	2,64 (13)	2,34	2580	2,84 (16)	2,29
2238	2,04 (22)	1,92	2316	0,608 (27)	0,553
2169	1,72 (6)	1,66	2207	4,78 (10)	4,54
2129	1,48 (4)	1,45	2152	1,64 (5)	1,59
2105					

Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die Zahl der Aufnahmen. Der mögliche Fehler ist für die ersten Linien der Serien nicht größer als 5% und nimmt für die letzten Linien der Serie etwas zu (für diese Linien sind nur wenige Aufnahmen gemacht). Die Ergebnisse, die in der Tabelle 2 zusammengestellt sind, erlauben folgende Schlüsse zu ziehen: 1. Das Verhältnis der Zahl der Dispersionszentren der zwei ersten Glieder der Serien ist klein im Vergleich zu dem entsprechenden Verhältnis für die Hauptserien der Alkalimetalle. 2. Die Abnahme der Zahl der Dispersionszentren erfolgt innerhalb der beiden Serien nicht so schnell, wie in den Hauptserien der Alkalien. 3. Das vierte Glied der scharfen Serie des Thalliums ist ungefähr 1,6mal intensiver als das dritte Glied derselben Serie. Die Intensität ändert sich in der scharfen Serie des Thalliums nicht monoton. In dieser Arbeit wurde auch außer der Bestimmung der Intensitätsänderung innerhalb der Nebenserien das Verhältnis des f-Wertes des ersten Gliedes der scharfen Serie zu dem des ersten der diffusen Serie gemessen. Als Mittelwert der Ausmessungen von 23 verschiedenen Aufnahmen wurde folgendes Verhältnis der f-Werte erhalten:

$$\frac{f_{2768}}{f_{3776}} = 0{,}461.$$

Die Abweichung der einzelnen Werte von diesem Mittelwerte ist nicht größer als 3 bis 4%.

Aus dem erhaltenen Verhältnis ist zu ersehen, daß aus der ganzen Anzahl der Atome, die sich im Normalzustande befinden, dem ersten Gliede der ersten Nebenserie ungefähr zweimal soviel Atome entsprechen als dem ersten Gliede der zweiten Nebenserie. Unter den Nebenserien, die vom metastabilen Zustande ausgehen, ist die zweite Nebenserie intensiver als die erste. Auf den Aufnahmen, die bei hohen Dampfdrucken gemacht wurden, konnte dies leicht bemerkt werden. Die zweite Nebenserie konnte bis zur Seriengrenze verfolgt werden, die erste war nur bis zum vierten oder fünften Gliede erkennbar. In der Tabelle 3 sind die Ergebnisse verschiedener

Verfasser für das Verhältnis der ersten Glieder der Nebenserien des Thalliums zusammengestellt.

Tabelle 3.

$\frac{f_{6\,^2P_{1/2}-7\,^2S_{1/2}}}{f_{6\,^2P_{1/2}-6\,^2D_{3/2}}}$		$\frac{f_{6\,^2P_{3/2}-7\,^2S_{1/2}}}{f_{6\,^2P_{3/2}-6\,^2D_{3/2},\,5/2}}$
Kuhn Magnetorotation	**Filippov u. Prokofjew** Anomale Dispersion	**Kwater** Anomale Dispersion
$0{,}40 \pm 10-14\%$	$0{,}461 \pm 3-4\,\%$	$0{,}37 \pm 0{,}02$

Aus dem Vergleich des Wertes von Kuhn mit dem von Kwater könnte man leicht schließen, daß die Verhältnisse

$$\frac{f_{6\,^2P_{1/2}-7\,^2S_{1/2}}}{f_{6\,^2P_{1/2}-6\,^2D_{3/2}}} \quad \text{und} \quad \frac{f_{6\,^2P_{3/2}-7\,^2S_{1/2}}}{f_{6\,^2P_{3/2}-6\,^2D_{3/2},\,5/2}}$$

gleich sind. Der von uns erhaltene Wert 0,461 gibt aber Anlaß zu der Behauptung, daß diese Verhältnisse ungleich sind. Der Unterschied zwischen unseren Ergebnissen und denen von Kuhn ist, wie es scheint, der Kompliziertheit der Messungen bei der Methode der Magnetorotation zuzuschreiben. Wir beabsichtigen, die Frage über den Unterschied zwischen den Ergebnissen der Methode der Magnetorotation und der der anomalen Dispersion weiter zu untersuchen.

Die absoluten Werte der Oszillatorenstärken f und die Übergangswahrscheinlichkeiten A der Glieder der ersten und zweiten Nebenserien. Für weitere Berechnungen nehmen wir für das Verhältnis

$$\frac{f_{6\,^2P_{1/2}-7\,^2S_{1/2}}}{f_{6\,^2P_{1/2}-6\,^2D_{3/2}}}$$

den Wert 0,461 an und ermitteln unter Benutzung dieses Wertes die absoluten Werte von f_n für alle untersuchten Linien der beiden Serien. Wir gehen dabei vom größten, von Kuhn bestimmten Werte, d. h. von $f_{2768} = 0{,}24$ aus, den Wert von f_{3776} berechnen wir mittels der angenommenen Beziehung. Die Ergebnisse dieser Berechnungen zeigt uns die Tabelle 4.

In der ersten Spalte beider Hälften der Tabelle sind die Ordnungszahlen der Absorptionslinien der Serien angegeben. In der ersten Nebenserie sind diese Ordnungszahlen um 5 kleiner als die Hauptquantenzahlen der *D*-Terme, die in dieser Serie veränderlich sind, in der zweiten Nebenserie sind sie um 6 kleiner als die veränderlichen *S*-Terme. Die zweite Spalte der Tabelle enthält die Wellenlängen, die dritte, die mittels erhaltener Verhältnisse berechneten Oszillatorenstärken. In der vierten Spalte sind die absoluten

Tabelle 4.

Erste Nebenserie					Zweite Nebenserie				
Ordnungszahl des Seriengliedes $i = n - 5$	λ	f_n	$A_n \cdot 10^{-8}$	$A_n \cdot n^3 \cdot 10^{-8}$	Ordnungszahl des Seriengliedes $i = n - 6$	λ	f_n	$A_n \cdot 10^{-8}$	$A_n \cdot n^3 \cdot 10^{-8}$
1	2768	0,24	1,03	222	1	3776	0,111	0,514	176
2	2380	0,0618	0,359	123	2	2580	0,0148	0,148	76
3	2238	0,0234	0,154	79	3	2316	0,0052	0,0645	47
4	2169	0,0115	0,0802	58	4	2207	0,0086	0,117	117
5	2129	0,0067	0,0483	48	5	2152	0,0018	0,0257	34
6	2105	0,0045	0,0334	44	6	2120	0,0011	0,0112	28

Werte der Übergangswahrscheinlichkeiten der entsprechenden Linien mitgeteilt, und die fünfte Spalte gibt einen Überblick über die Produkte

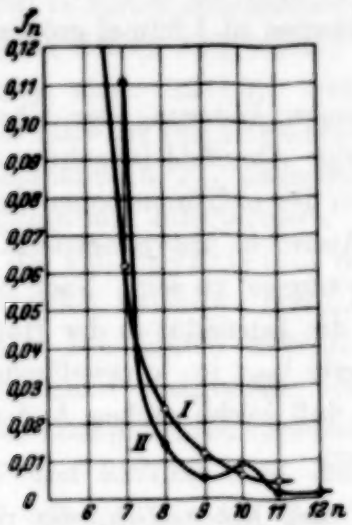


Fig. 2.

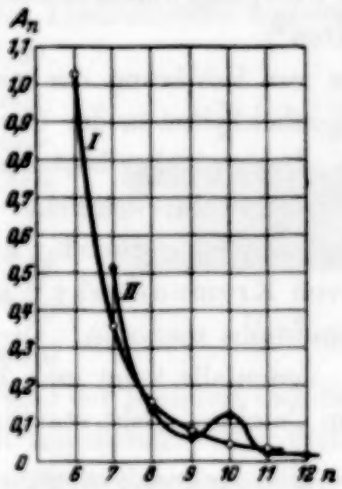


Fig. 3.

$A_n \cdot n^3$, wo n die entsprechende Hauptquantenzahl ist. Die Fig. 2 und 3 zeigen für beide Serien den Zusammenhang zwischen den Oszillatorenstärken f_n und den Übergangswahrscheinlichkeiten A_n. Entsprechend den Werten der Hauptquantenzahlen, die auf der Abszissenachse aufgetragen sind, ist die Kurve für die zweite Nebenserie nach rechts gegen die Kurve für die erste Nebenserie verschoben. Aus der Tabelle 3 und den Kurven folgt, daß innerhalb der ersten Nebenserie die Oszillatorenstärken und die Übergangswahrscheinlichkeiten mit der Zunahme der Hauptquantenzahl monoton abnehmen. Am Serienende ändert sich die Übergangswahrscheinlichkeit nach dem Gesetze

$$A_n \simeq \frac{c}{n^3},$$

wo c eine Konstante und n die Hauptquantenzahl bedeuten. Wie bekannt, ist diese Beziehung von Hartree[1]) abgeleitet worden. Ihre Gültigkeit für die Hauptserie des Natriums ist in unserer Arbeit: „Anomale Dispersion des Natriumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolett[2]) bewiesen.

In der zweiten Nebenserie ändern sich f_n und A_n nicht monoton: die Werte, die dem vierten Gliede entsprechen, sind höher als die des dritten Gliedes. Ausserdem unterscheidet sich die zweite Nebenserie von der ersten dadurch, daß in der ersten die f_n- und A_n-Werte rascher abnehmen. Nicht monotone Änderung der A_n-Werte ist nicht selten. Eine analoge Erscheinung findet in der Hauptserie des Lithiums statt: das dritte Dublett hat eine größere Übergangswahrscheinlichkeit als das zweite. Auch beim Calcium ändern sich die A_n-Werte nicht monoton. In seiner Singuletthauptserie ist der A-Wert des dritten Gliedes 61 mal größer, als der A-Wert des zweiten, und die Übergangswahrscheinlichkeit des vierten ist 1,82mal größer als die des dritten[3]).

Das zur Erklärung der nicht monotonen Änderung der Übergangswahrscheinlichkeiten in der Hauptserie nötige Atomfeld ist schwer vorauszusagen. In den bisher beobachteten Fällen der nichtmonotonen Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit ist das Atomfeld unsymmetrisch. Diese Bedingung scheint notwendig, aber nicht genügend zu sein. Nach den Versuchen von Kremenewsky[4]) ändert sich die Intensität in der Hauptserie des Magnesiums monoton. Diese Hauptserie liegt im kurzwelligen Ultraviolett. Jedenfalls kann man behaupten, daß solche groben Änderungen, wie beim Calcium, nicht stattfinden können.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien, die von dem metastabilen Zustande $6\,^2P_{3/2}$ *ausgehen.* Hier konnten keine genaue Messungen ausgeführt werden. Eine sehr große Dispersion neben den Hauptlinien erschwerte die Messungen; es war notwendig, eine den Brechungsindex des Thalliumdampfes berücksichtigende Korrektur einzuführen. Außerdem waren die Abstände zwischen den Haken neben den Linien, die vom metastabilen Zustande ausgehen, klein. Auch dies verminderte die Meßgenauigkeit. Wir haben die Absicht, die von dem metastabilen Zustande ausgehenden Serien ausführlich zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde nur folgendes erhalten: 1. Es wurde festgestellt, daß die Glieder der ersten Nebenserie

[1]) D. Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. **24**, 426, 1928.
[2]) A. Filippov u. W. Prokofjew, l. c.
[3]) A. Filippov u. N. Kremenewsky, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **1**, 299, 1932.
[4]) N. Kremenewsky, ebenda **2**, 491, 1932.

intensiver sind als die der zweiten. Auf den erhaltenen Aufnahmen erstreckte sich die erste Nebenserie fast bis zur Grenze, die zweite Nebenserie bis zum vierten oder fünften Gliede. 2. Es wurde das Verhältnis der f-Werte der ersten Glieder der ersten Nebenserie bestimmt (diese sind Dublette mit dem Intensitätsverhältnis 1 : 9):

$$\frac{f_{3519-29}}{f_{2918-21}} \sim 3{,}9, \quad \text{woraus} \quad \frac{A_{3519-29}}{A_{2918-21}} \sim 2{,}7.$$

Wenn man diese Verhältnisse mit denen für die erste Nebenserie vergleicht, so ist zu schließen, daß diese beiden Serien recht nahe, wenn nicht gleiche Verhältnisse haben. Das bedeutet, daß die Änderungen in den beiden Serien sich nur wenig voneinander unterscheiden, wenn nicht gleich sind.

Nicht in Serien eingeordnete Linien. Loyarte und Williams[1]) haben drei solcher Linien aufgefunden und sie dem Thalliumatom zugeschrieben. Die Linien sind: 2288,07, 2210,63, 2187,00. Die erste Linie ist von Loyarte[2]) als vom normalen Zustande $6\,^2P_{1/2}$ ausgehende Rotationsschwingungslinie interpretiert. Von den drei Linien, die von Loyarte und Williams beobachtet wurden, haben wir nur die Linie 2210,63 gesehen. Die Linien 2288,07 und 2187,00 konnten nicht festgestellt werden, obwohl wir große Dampfdichten verwendeten. Wir sind der Meinung, daß die Linien 2288,07 und 2187,00 nicht dem Thallium angehören. Die Wellenlänge 2288,07 stimmt fast mit der Wellenlänge 2288,03 Å des ersten Gliedes der Serie $5\,^1S_0 - 5\,^1P_1$ des Cadmiums. Deshalb glauben wir, daß die Linie 2288,07 den Beimengungen von Cadmium zuzuschreiben ist. Die Linie 2187,00 ist schwieriger zu interpretieren, doch ist es zweifellos, daß auch sie irgendwelcher Verunreinigung angehört. Fig. 4 stellt die Dispersion und die Haken neben dem „Dublett" 2210 bis 2207 dar. Dies Dublett besteht aus einer Serien- $(6\,^2P_{1/2} - 10\,^2S_{1/2})$ und aus einer nicht zu einer Serie gehörenden Linie des Thalliums. Es wäre zu erwarten, daß, wenn die Linie 2210,07 einer Verunreinigung angehörte, das Verhältnis f_{2207}/f_{2210} sich während des Versuches ändert, da die Konzentration der Verunreinigung sich ändern müßte. Die Ergebnisse der Messungen, welche zur Prüfung dieser Frage durchgeführt sind, sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

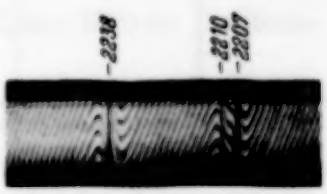


Fig. 4.

[1]) R. Loyarte u. A. Williams, Journ. de phys. et le Rad. **9**, 121, 1928.
[2]) R. Loyarte, Phys. ZS. **30**, 923, 1929.

Tabelle 5.

Plattennummern	Temperatur	$\frac{f_{2207}}{f_{2210}}$	Anmerkung
31	830°	1,84 (2)	Steigende Temperatur
32	825	1,84 (9)	
33	925	1,67 (5)	Die Platte 31 ist 5 Stunden früher als die Platte 33 aufgenommen.
34	815	1,67 (5)	Nach der Aufnahme der Platte 33 ist die Temperatur gesunken.
35	890	1,73 (3)	Die Platte 35 wurde um 2 Stunden später als die Platte 34 aufgenommen.
36	990		Sehr große Dispersion, Messungen waren unausführbar.
37	815	1,72 (6)	Nach der Aufnahme 36 wurde der Ofen abgekühlt.
38	870	1,69 (4)	Die Platte 38 ist 2 Stunden später als die Platte 37 aufgenommen.
47	920	1,66 (1)	Die Aufnahme 47 wurde mit derselben Menge von Thallium wie die anderen Aufnahmen ausgeführt. Die Platten 39 bis 46 wurden bei hohen Temperaturen, bis 1075°, erhalten.
	Mittelwert	1,74 (35)	

Die Abweichungen verschiedener Messungen des Verhältnisses f_{2207}/f_{2210} vom Mittelwert sind recht groß. Auf der Platte 38 finden wir z. B. die Zahlen 1,51 und 1,80. Diese Schwankungen zeigen, daß es recht schwierig ist, die Linien 2207 bis 2210 auszumessen. Die Messungen wurden oft mittels nur zweier Haken ausgeführt, da die inneren Haken fehlten. Die Meßgenauigkeit wurde auch durch die Grobkörnigkeit der Schumannplatten gestört. Die scharfen Haken sind für genaue Messungen sehr geeignet, wenn die benutzten Platten feinkörnig sind, doch verlieren sie diese wertvolle Eigenschaft, wenn grobkörnige Platten verwendet werden. Aus der Tabelle 5 kann nicht geschlossen werden, daß die Veränderungen des Verhältnisses f_{2207}/f_{2210} mit der Erhitzungszeit verbunden sind. Deshalb muß die Linie 2210 dem Thalliumatom zugeschrieben werden. Mittels der Angaben der Tabellen 3 und 4 ist zu berechnen, daß $f_{2210} = 0{,}0050$ ist. Daraus folgt, daß nur 0,5% aller Thalliumatome in der Absorption der Linie $\lambda = 2210$ beteiligt sind.

Wie ist die Linie 2210 zu deuten. Unserer Meinung nach gehört sie der ersten gestrichelten Serie, die durch gleichzeitigen Übergang von zwei Elektronen bedingt ist. Ähnliche Linien werden im Absorptionsspektrum

des Calciums beobachtet. Nach den Messungen von Filippov und Kremenewsky[1]) ist beim Calcium

$$\frac{f_{4\,^1S_0 - 4\,^1P_1}}{f_{2618}} = 35 \cdot 10^3,$$

$$\frac{f_{4\,^1S_0 - 4\,^1P_1}}{f_{2541}} = 35 \cdot 10^3.$$

Die Linien 2618 ($1s\,1s\,S_0 - 3d\,2p\,^3D_1$) und 2541 ($1s\,1s\,S_0 - 3d\,2p\,^3P_1$) sind also recht intensiv. Wenn man die Linie 2210 als erstes Glied der gestrichelten Serie betrachtet, so ist zu erwarten, daß andere Glieder dieser Serie sich im Ultravioletten und Vakuumgebiete befinden müssen. Außerdem sind im Thalliumspektrum noch solche Linien zu erwarten, deren oberes Niveau mit demjenigen der Linie 2210 zusammenfällt und deren unteres Niveau der metastabile Zustand $6\,^2P_{3/2}$ ist. Eine einfache Rechnung zeigt, daß diese Linie die Wellenlänge 2670,4 Å hat und bei 1075° eine 2000mal schwächere Dispersion als die Linie 2210 Å aufweisen muß, d. h. daß $f_{2670} \sim 2{,}4 \cdot 10^{-6}$ gleich ist. Es gelang uns nicht, die Linie 2670 im Thalliumspektrum zu entdecken.

Die Summe der f-Werte der Nebenserien. Mittels der Tabelle 4 berechnen wir die Summe der Oszillatorenstärken aller Glieder der beiden Serien. Dabei muß man eine Voraussetzung über das Gesetz der Änderung der f-Werte für die Glieder, die nicht untersucht wurden, einführen. Am natürlichsten ist die Voraussetzung, daß die f-Werte sich nach dem Gesetz

$$\frac{A_n}{A_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right)^3$$

ändern; daraus folgt

$$\frac{f_n}{f_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right)^3 \left(\frac{\lambda_n}{\lambda_{n+1}}\right)^3.$$

Weiter kann man annehmen, daß

$$\frac{f_n}{f_{n+1}} = \left(\frac{n+1}{n}\right)^3$$

ist, weil λ_n sich nur wenig von λ_{n+1} unterscheidet. Um das Serienende zu berechnen, verwenden wir den Wert f_{11} für die erste Nebenserie und den Wert f_{12} für die zweite Nebenserie. Dabei wird der berechnete Wert größer als der wirkliche sein, weil die letztgemessenen f_n-Werte rascher zunehmen als nach dem Gesetze der dritten Potenz.

---

[1]) A. Filippov u. N. Kremenewsky, l. c.

Für die erste Nebenserie führt die Berechnung zu folgenden Ergebnissen:

$$f_{12} = f_{11}\left(\frac{11}{12}\right)^3, \quad f_{13} = f_{11}\left(\frac{11}{13}\right)^3 \text{ usw.},$$

$$\sum_{n=12}^{\infty} f_n = f_{11}\, 11^3 \sum_{n=12}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 0{,}0226.$$

Daraus folgt für die ganze Serie

$$\sum_{n=6}^{\infty} f_n = 0{,}348 + 0{,}023 = 0{,}371,$$

für die zweite Nebenserie

$$f_{13} = f_{12}\left(\frac{12}{13}\right)^3, \quad f_{14} = f_{12}\left(\frac{12}{14}\right)^3, \text{ usw.},$$

$$\sum_{n=13}^{\infty} f_n = f_{12}\, 12^3 \sum_{n=13}^{\infty} \frac{1}{n^3} = 0{,}0061$$

für alle Glieder der Serie

$$\sum_{n=7}^{\infty} f_n = 0{,}143 + 0{,}006 = 0{,}149,$$

für beide Nebenserien

$$\Sigma f_{\mathrm{I}} + \Sigma f_{\mathrm{II}} = 0{,}371 + 0{,}149 = 0{,}520.$$

Die letzte Zahl ist überbestimmt. Der Fehler kann folgenderweise geschätzt werden. Beide Serienenden geben für die ganze Summe den Wert 0,029. Wenn man annimmt, daß die berechnete Zahl zweimal größer als die richtige ist, so wird der Fehler ungefähr gleich 0,02 sein. Wenn man die Ungenauigkeit der f-Werte für die ersten Glieder ins Auge faßt, so kommt man dabei zu dem Ergebnis, daß der mögliche Fehler der Berechnung der Summe der f_n-Werte der beiden Serien nicht größer als 10% sein kann.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, 1933.

Über Mechanostriktion und ΔE-Effekt.

Von **N. Akulov** und **E. Kondorsky** in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Juli 1933.)

Es wird die Verteilungsfunktion der elastisch gespannten Einkristalle mit vier und drei Achsen leichterer Magnetisierung abgeleitet und auf die Berechnung der verschiedenen magnetomechanischen Eigenschaften der Ni- und Eisenkristalle und auch Polykristalle angewandt. Es werden dabei die allgemeinen Formeln zur Berechnung der Mechanostriktion und der ΔE-Effekt abgeleitet und eine engere Beziehung zwischen beiden Effekten gefunden. Die Übereinstimmung der Theorie mit den Versuchsergebnissen von McKeehan, v. Auwers und Heaps ist gut.

In der vorhergehenden Mitteilung[1]) wurden von uns einige wichtige magnetomechanische Eigenschaften von regulären Einkristallen mit drei Achsen leichter Magnetisierung (Fe) theoretisch untersucht[2]). Dabei wurde gezeigt, daß unter dem Einfluß der elastischen Spannungen die ferromagnetischen Metalle eine zusätzliche Deformation erleiden werden (sie wurde von uns Mechanostriktion genannt), die nicht dem Hookeschen Gesetz folgt. Die Mechanostriktion hängt von der Magnetisierung des Kristalls ab und dadurch wird der ΔE-Effekt erklärt. Wir wollen hier die Theorie weiter entwickeln und sie auf den Fall der Einkristalle mit vier Richtungen leichterer Magnetisierung (Ni) verallgemeinern.

Zur Berechnung der Verteilungsfunktion der Spine in deformierten Einkristallen wird die von uns in der vorhergehenden Mitteilung verallgemeinerte statistische Methode von W. Heisenberg[3]) angewandt.

1. Die Verteilungsfunktion der Spine in Kristallen mit vier Achsen leichterer Magnetisierung. In Einkristallen mit vier Achsen leichterer Magnetisierung fällt die Stabilitätslage der Spine (vor dem Drehprozeß) mit den vier trigonalen Achsen des Kristalls zusammen. Wir bezeichnen mit N_0, $\bar{N}_0$, N_1, $\bar{N}_1$, N_2, $\bar{N}_2$, N_3, $\bar{N}_3$ die Zahl der Bereiche der spontanen Magnetisierung des Kristalls (Spinfaden), in denen der resultierende Spin parallel bzw. antiparallel den [111], [$\bar{1}$11], [1$\bar{1}$1], [11$\bar{1}$]-Achsen gerichtet

---

[1]) N. Akulov u. E. Kondorsky, ZS. f. Phys. **78**, 801, 1932.
[2]) Siehe auch R. Bozorth, Phys. Rev. **42**, 882, Dezember 1932.
[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 287, 1931.

ist, und durch n_i die relative Zahl der Spinfäden: N_i/N. Dann ist die statistische Wahrscheinlichkeit einer solchen Verteilung der Spine:

$$W = \frac{N!}{N_0!\,\bar{N}_0!\,N_1!\,\bar{N}_1!\,N_2!\,\bar{N}_2!\,N_3!\,\bar{N}_3!}. \tag{1}$$

Unsere Aufgabe ist, die Verteilung zu finden, bei der W Maximum hat. Dabei werden die Bedingungen

$$\sum_i (n_i + \bar{n}_i) = 1 \tag{2}$$

als erste und die Konstanz der äußeren Energie des Kristalls

$$U = -(H_1 J_1 + H_2 J_2 + H_3 J_3) - F\lambda \tag{3}$$

als die zweite Nebenbedingung betrachtet werden. Hier sind H_1, H_2, H_3 und J_1, J_2, J_3 die Projektion des äußeren Feldes bzw. der Intensität auf die tetragonalen Achsen des Kristalls, λ die Längenänderung des Kristalls unter dem Einfluß der Zugkraft und der Magnetisierung. Der resultierende Spin der Spinfäden, die längs einer der trigonalen Achsen gerichtet werden, ist gleich $(n_i - \bar{n}_i)\,J_\infty$, wo J_∞ die Sättigung bedeutet. Demzufolge erhält man für die Projektionen der Magnetisierungsintensität (resultierender Spin des Kristalls) auf die tetragonalen Achsen die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} J_1 &= \frac{J_\infty}{\sqrt{3}}\,[(n_0 - \bar{n}_0) - (n_1 - \bar{n}_1) + (n_2 - \bar{n}_2) + (n_3 - \bar{n}_3)],\\ J_2 &= \frac{J_\infty}{\sqrt{3}}\,[(n_0 - \bar{n}_0) + (n_1 - \bar{n}_1) - (n_2 - \bar{n}_2) + (n_3 - \bar{n}_3)],\\ J_3 &= \frac{J_\infty}{\sqrt{3}}\,[(n_0 - \bar{n}_0) + (n_1 - \bar{n}_1) + (n_2 - \bar{n}_2) - (n_3 - \bar{n}_3)]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die relative Längenänderung längs $\boldsymbol{V}$ (v_1, v_2, v_3) eines der Bereiche spontaner Magnetisierung bei dem Übergang einer Spinrichtung zu einer anderen kann nach dem Anisotropiegesetz[1]) folgenderweise geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \lambda'' - \lambda' = [&-\varkappa_1 (\sigma_1''^2 v_1''^2 + \sigma_2''^2 v_2''^2 + \sigma_3''^2 v_3''^2)\\ &+ 2\varkappa_2 (\sigma_1'' \sigma_2'' v_1'' v_2'' + \sigma_2'' \sigma_3'' v_2'' v_3'' + \sigma_3'' \sigma_1'' v_3'' v_1'')]\\ -[&-\varkappa_1 (\sigma_1'^2 v_1'^2 + \sigma_2'^2 v_2'^2 + \sigma_3'^2 v_3'^2)\\ &+ 2\varkappa_2 (\sigma_1' \sigma_2' v_1' v_2' + \sigma_2' \sigma_3' v_2' v_3' + \sigma_3' \sigma_1' v_3' v_1')]. \end{aligned} \tag{5}$$

Hier ist $\sigma\,(\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$ die Spinrichtung.

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928.

Nun können $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ in Kristallen mit vier (trigonalen) Achsen leichterer Magnetisierung ausschließlich die Werte annehmen:

$$\left.\begin{aligned}
\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 &= \pm\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\frac{1}{\sqrt{3}},\\
\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 &= \mp\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\frac{1}{\sqrt{3}},\\
\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 &= \pm\frac{1}{\sqrt{3}}, \mp\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\frac{1}{\sqrt{3}},\\
\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3 &= \pm\frac{1}{\sqrt{3}}, \pm\frac{1}{\sqrt{3}}, \mp\frac{1}{\sqrt{3}}.
\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Berücksichtigt man weiter, daß $n_i + \bar{n}_i$ das relative Volumen der Spinfäden ist, die längs einer der trigonalen Achsen gerichtet sind, so erhält man nach (5) und (6) für die Längenänderung des Kristalls beim Übergang von der gleichmäßigen Verteilung ($n_i = \frac{1}{8}$) auf eine beliebige Verteilung der Spine den folgenden Ausdruck:

$$\left.\begin{aligned}
\lambda = \sum(\lambda'' - \lambda') &= \left\{\left[-\frac{\varkappa_1}{3} + \frac{2\varkappa_2}{3}(v_1v_2 + v_2v_3 + v_3v_1)\right](n_0 + \bar{n}_0)\right.\\
&\left. + \left[-\frac{\varkappa_1}{3} + \frac{2\varkappa_2}{3}(-v_1v_2 + v_2v_3 - v_3v_1)\right](n_1 + \bar{n}_1) + \cdots\right\} - \left\{-\frac{\varkappa_1}{3}\right\}\\
&= \frac{2\varkappa_2}{3}\ \{v_1v_2[(n_0 + \bar{n}_0) - (n_1 + \bar{n}_1) - (n_2 + \bar{n}_2) + (n_3 + \bar{n}_3)]\\
&\qquad + v_2v_3[(n_0 + \bar{n}_0) + (n_1 + \bar{n}_1) - (n_2 + \bar{n}_2) - (n_3 + \bar{n}_3)]\\
&\qquad + v_3v_1[(n_0 + \bar{n}_0) - (n_1 + \bar{n}_1) + (n_2 + \bar{n}_2) - (n_3 + \bar{n}_3)]\}.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Setzt man (4) und (7) in (3) ein, so erhält man U als Funktion von n_i.

Variiert man nun nach der bekannten Methode (mit der Benutzung der Stirlingschen Formel) die Funktion $\lg W + L_1\sum_i(n_i + \bar{n}_i) + L_2U$, wo L_1, L_2 die zwei Lagrangeschen Faktoren sind, so ergibt sich das System von acht Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned}
L_1 - L_2\left\{\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}(H_1 + H_2 + H_3) + \frac{2\varkappa_2}{3}F(v_1v_2 + v_2v_3 + v_3v_1)\right\} - \lg n_0 &= 0,\\
L_1 - L_2\left\{\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}(H_1 + H_2 + H_3) + \frac{2\varkappa_2}{3}F(v_1v_2 + v_2v_3 + v_3v_1)\right\} - \lg \bar{n}_0 &= 0,\\
L_1 - L_2\left\{\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}(-H_1 + H_2 + H_3) + \frac{2\varkappa_2}{3}F(-v_1v_2 + v_2v_3 - v_3v_1)\right\} - \lg n_1 &= 0,\\
L_1 - L_2\left\{\frac{J_\infty}{\sqrt{3}}(-H_1 + H_2 + H_3) + \frac{2\varkappa_2}{3}F(-v_1v_2 + v_2v_3 - v_3v_1)\right\} - \lg \bar{n}_1 &= 0.\\
\cdots\cdots\cdots

Führt man die Abkürzungen

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_{01} &= -\alpha_{10} = \tfrac{4}{3}\varkappa_2 F(v_2+v_3)\,v_1 L_2,\\
\alpha_{02} &= -\alpha_{20} = \tfrac{4}{3}\varkappa_2 F(v_3+v_1)\,v_2 L_2,\\
\alpha_{03} &= -\alpha_{30} = \tfrac{4}{3}\varkappa_2 F(v_1+v_2)\,v_3 L_2,\\
\alpha_{12} &= -\alpha_{21} = \tfrac{4}{3}\varkappa_2 F(v_2-v_1)\,v_3 L_2,\\
\alpha_{23} &= -\alpha_{32} = \tfrac{4}{3}\varkappa_2 F(v_3-v_2)\,v_1 L_2,\\
\alpha_{31} &= -\alpha_{13} = \tfrac{4}{3}\varkappa_2 F(v_1-v_3)\,v_2 L_2,
\end{aligned}\right\} \tag{9}$$

ein, so erhält man aus (2), (4) und (8) die Gleichungen

$$n_k \bar{n}_k = n_i \bar{n}_i\, e^{2\alpha_{ik}}, \qquad i,\ k = 0,\ 1,\ 2,\ 3, \tag{10}$$

von denen nur drei unabhängig sind, und außerdem die vier Gleichungen:

$$\frac{\sqrt{3}}{2J_\infty}\,\frac{\lg\dfrac{\bar{n}_0}{n_0}}{H_1+H_2+H_3} = \frac{\sqrt{3}}{2J_\infty}\,\frac{\lg\dfrac{\bar{n}_1}{n_1}}{-H_1+H_2+H_3} = \cdots L_2. \tag{11}$$

Aus (10) und (11) kann L_2 leicht ausgerechnet werden.

Das System von transzendenten Gleichungen (10), (11), (4) und (2) kann nicht für ein beliebiges J und F gelöst werden. Wir betrachten hier den Fall kleiner H, J und F.

Die Formel (2) kann in folgender Form geschrieben werden:

$$n_i + \bar{n}_i = 1 - \sum_k{}' (n_k + \bar{n}_k) = 1 - \sum_k{}' \sqrt{n_k \bar{n}_k}\left[\left(1 - \frac{\Delta n_k}{n_k}\right)^{1/2} + \left(1 - \frac{\Delta n_k}{n_k}\right)^{-1/2}\right], \tag{12}$$

wo

$$\Delta n_i = n_i - \bar{n}_i. \tag{13}$$

Setzt man hier (10) in (12) ein und berücksichtigt (13), so erhält man

$$\frac{1}{n_i} - 2 + \frac{\Delta n_i}{n_i} = \left(1 - \frac{\Delta n_i}{n_i}\right)^{1/2} \sum_k{}' e^{\alpha_{ik}}\left[\left(1 - \frac{\Delta n_k}{n_k}\right)^{1/2} + \left(1 - \frac{\Delta n_k}{n_k}\right)^{-1/2}\right]. \tag{14}$$

Entwickelt man n_i nach den Potenzen von Δn_i und Δn_k, so ergibt sich

$$n_i = \frac{1}{2\left(1 + \sum_k{}' e^{\alpha_{ik}}\right)} + \frac{1}{2}\Delta n_i + \frac{1}{4}\Delta n_i^2 \sum_k{}' e^{\alpha_{ik}} - \frac{1}{4}\,\frac{\sum_k{}' e^{\alpha_{ik}}\left(1 + \sum_l{}' e^{\alpha_{kl}}\right)^2 \Delta n_k^2}{\left(1 + \sum_k{}' e^{\alpha_{ik}}\right)^3}. \tag{15}$$

Dabei vernachlässigen wir die Glieder mit vierten und höheren Potenzen von Δn_i.

Im Falle von drei Achsen leichterer Magnetisierung haben wir die einfachen Beziehungen $\Delta n_i = \frac{J_i}{J_\infty}$ $(i = 1, 2, 3)$, die aber im Falle von vier Achsen leichterer Magnetisierung nicht mehr gelten. Um Δn_i als Funktionen von J_1, J_2, J_3 zu erhalten, benutzen wir die Beziehungen (4) und die Gleichung, die unmittelbar aus (11) folgt:

$$\frac{\bar{n}_0}{n_0} = \frac{\bar{n}_1 \bar{n}_2 \bar{n}_3}{n_1 n_2 n_3}. \tag{16}$$

Aus (4) und (16) erhält man bei Vernachlässigung der Glieder fünfter und höherer Potenzen von J/J_∞:

$$\left.\begin{aligned}
\Delta n_0 &= \frac{\sqrt{3}}{4 J_\infty}\left[\quad (J_1 + J_2 + J_3) + 3\frac{J_1 J_2 J_3}{J_\infty^2}\right],\\
\Delta n_1 &= \frac{\sqrt{3}}{4 J_\infty}\left[(-J_1 + J_2 + J_3) - 3\frac{J_1 J_2 J_3}{J_\infty^2}\right],\\
\Delta n_2 &= \frac{\sqrt{3}}{4 J_\infty}\left[\quad (J_1 - J_2 + J_3) - 3\frac{J_1 J_2 J_3}{J_\infty^2}\right],\\
\Delta n_3 &= \frac{\sqrt{3}}{4 J_\infty}\left[\quad (J_1 + J_2 - J_3) - 3\frac{J_1 J_2 J_3}{J_\infty^2}\right].
\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Jetzt müssen wir L_2 als Funktion von J_i erhalten. Dazu dienen die Gleichungen (11) und (3). Da aber die innere Energie unbekannt ist, benutzen wir die Magnetisierungskurve $J(H)$. Um ihren allgemeinen Verlauf für kleine H zu erhalten, entwickeln wir J_i nach Potenzen von H_i. Da J_i eine ungerade Funktion von H_i ist, so ergibt sich:

$$J_i = \chi_0 H_i + \chi_1 H_i H^2 + \chi_2 H_i^3 + \cdots \quad (i = 1, 2, 3). \tag{18}$$

Um die Bedeutung der Koeffizienten χ_i klar zu machen, berechnen wir die Parallelkomponente der Magnetisierung

$$J_p = \frac{\sum H_i J_i}{H}. \tag{19}$$

Bei der Benutzung von (18) ergibt sich leicht:

$$J_p = \left\{\chi_0 + [\chi_1 + \chi_2 (h_1^4 + h_2^4 + h_3^4)]\, H^2\right\} H, \tag{20}$$

wo h_i der Kosinus des Winkels zwischen H und einer der tetragonalen Achsen bedeutet. Die Formel (20) ist uns die Anisotropiebeziehung bei kleinen Feldern, bei welchen der Inversionsprozeß noch nicht beendigt ist. Man sieht also, daß χ_0 in (18) die Anfangssuszeptibilität, und weiter, daß

bei kleinen Feldern der Kristall isotrop ist, wie es auch die Messungen von Kaya[1]) zeigen[2]).

Durch Umkehrung der Reihen (18) erhält man H_i als Funktionen von J_i. Setzt man diese Ausdrücke in (11) ein, entwickelt man $\lg \frac{\bar{n}_i}{n_i}$ nach Potenzen von Δn_i und benutzt man dabei (17), so erhält man:

$$L_2 = -\frac{3\chi_0}{J_\infty^2}\left(1-\frac{\chi_1}{\chi_0^3}\frac{J^2}{J_\infty^2}\right). \tag{21}$$

Setzt man (21) und (17) in (15) ein, so findet man die Verteilung der Spine

$$\left.\begin{aligned}
n_0 = {} & \frac{1}{8}+\frac{\sqrt{3}}{8}(s_1+s_2+s_3)\frac{J}{J_\infty}+\frac{1}{4}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}(v_1v_2+v_2v_3+v_3v_1)\varkappa_2 F \\
& +\frac{3}{8}(s_1s_2+s_2s_3+s_3s_1)\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2+\frac{3\sqrt{3}}{8}s_1s_2s_3\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^3 \\
& -\frac{3}{4}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\Big[(v_1v_2+v_2v_3+v_3v_1)\left(1+\frac{1}{3}\frac{\chi_1}{\chi_0^3}\right)+s_1s_2v_3(v_1+v_2) \\
& \qquad +s_2s_3v_1(v_2+v_3)+s_3s_1v_2(v_3+v_1)\Big]\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2\varkappa_2 F, \\
n_1 = {} & \frac{1}{8}+\frac{\sqrt{3}}{8}(-s_1+s_2+s_3)\frac{J}{J_\infty}+\frac{1}{4}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}(-v_1v_2+v_2v_3-v_3v_1)\varkappa_2 F \\
& +\frac{3}{8}(-s_1s_2+s_2s_3-s_3s_1)\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2-\frac{3\sqrt{3}}{8}s_1s_2s_3\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^3 \\
& -\frac{3}{4}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\Big[(-v_1v_2+v_2v_3-v_3v_1)\left(1+\frac{1}{3}\frac{\chi_1}{\chi_0^3}\right)-s_1s_2v_3(v_2-v_1) \\
& \qquad -s_2s_3v_1(v_2+v_3)-s_3s_1v_2(v_3-v_1)\Big]\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2\varkappa_2 F.
\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Wie man sieht, ist die Formel (22) etwas komplizierter[3]) als die analoge Formel, für den Fall von drei Achsen leichterer Magnetisierung[4]):

$$\begin{aligned}
n_i = {} & \frac{1}{6}+\frac{1}{2}s_i\frac{J}{J_\infty}-\frac{1}{6}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}(3v_i^2-1)\varkappa_1 F+\frac{1}{4}(3s_i^2-1)\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2 \\
& +\frac{3}{4}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\left[(3v_i^2-1)s_i^2-\sum_k v_k^2 s_k^2+\frac{1}{3}-\frac{\chi_1}{3\chi_0^3}(3v_i^2-1)\right]\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2\varkappa_1 F.
\end{aligned} \tag{23}$$

---

[1]) S. Kaya, Sc. Report of Tôhôku Imp. Univ. **17**, 639, 1928.

[2]) Die Messungen von Gerlach und Dussler zeigen aber für Fe-Einkristalle die Anisotropie auch in kleinen Feldern.

[3]) Es sei zu bemerken, daß man aus n_0 durch Umkehrung des Vorzeichens die Ausdrücke für n_2 bzw. n_3, die nicht angegeben sind, bei s_2, v_2 bzw. bei s_3, v_3 erhält.

[4]) In dem Ausdruck für n_i wurden in der ersten Mitteilung (l. c.) einige Glieder nicht berücksichtigt.

2. Die Magnetostriktion und Mechanostriktion für den Fall von vier Achsen leichterer Magnetisierung. Bei der Benutzung der Verteilungsfunktion (22) können die verschiedenen Eigenschaften der Kristalle bei kleiner Magnetisierung berechnet werden.

Setzt man (22) in (7) ein, so erhält man die Längenänderung deformierter Einkristalle mit vier Achsen leichter Magnetisierung:

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3, \tag{24}$$

wo

$$\lambda_1 = 2\varkappa_2(s_1 s_2 v_1 v_2 + s_2 s_3 v_2 v_3 + s_3 s_1 v_3 v_1)\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2 \tag{25}$$

$$\lambda_2 = \frac{4}{3}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\varkappa_2^2(v_1^2 v_2^2 + v_2^2 v_3^2 + v_3^2 v_1^2)F, \tag{26}$$

$$\lambda_3 = -4\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\varkappa_2^2\Big[(v_1^2 v_2^2 + v_2^2 v_3^2 + v_3^2 v_1^2)\left(1 - \frac{1}{3}\frac{\chi_1}{\chi_0^3}\right) + 2(v_1^2 v_2 v_3 s_2 s_3 + v_2^2 v_3 v_1 s_3 s_1 + v_3^2 v_1 v_2 s_1 s_2)\Big]\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2 F. \tag{27}$$

λ_1 ist die Magnetostriktion undeformierten Einkristalls, λ_2 ist die Mechanostriktion, d. h. die Längenänderung des Kristalls bei $J = 0$, die durch die Veränderung der Verteilungsfunktion der Spine unter der Wirkung der elastischen Spannungen stattfindet.

Das dritte Glied λ_3 hat zwei verschiedene Bedeutungen: 1. Bei $F = \text{const}$ ergibt dieses Glied die Veränderung der Magnetostriktion des elastisch gespannten Kristalls. 2. Bei $J = \text{const}$ kann man es als die Veränderung der Mechanostriktion des magnetischen Kristalls betrachten.

Durch Bildung der Mittelwerte erhält man für Polykristalle:

$$\lambda_1 = \frac{2}{5}\varkappa_2\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2, \tag{28}$$

$$\lambda_2 = \frac{4}{15}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\varkappa_2^2 F, \tag{29}$$

$$\lambda_3 = -\frac{4}{5}\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\varkappa_2^2\left[\frac{9}{7} + \frac{1}{3}\frac{\chi_1}{\chi_0^3}\right]\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2 F. \tag{30}$$

In den Formeln (28), (29) und (30) trifft man die Parameter $\varkappa$ und χ. Der Anisotropieparameter $\varkappa$ kann aus der Magnetostriktion von undeformierten Einkristallen bei der Magnetisierung bis $J = J_\infty$ berechnet werden. Dabei ergibt sich aus (7):

$$\varkappa_2 = \frac{2}{3}(\lambda_{111})_{J=J_\infty}. \tag{32}$$

Nach Messungen von Kaya[1]) hat man

$$(\lambda_{111})_{J=J_\infty} = 27 \cdot 10^{-6}. \tag{33}$$

Man erhält also nach (32)

$$\varkappa_2 = 40{,}5 \cdot 10^{-6}. \tag{34}$$

Für die Anfangssuszeptibilität benutzen wir die Messungsergebnisse von Becker und Kersten[2]):

$$\chi_0 = 20. \tag{35}$$

Was aber den Koeffizienten χ_1 anbetrifft, so ergibt er die Krümmung der Magnetisierungskurve. Da diese bei weichen Materialien klein ist, können wir χ_1 hier vernachlässigen.

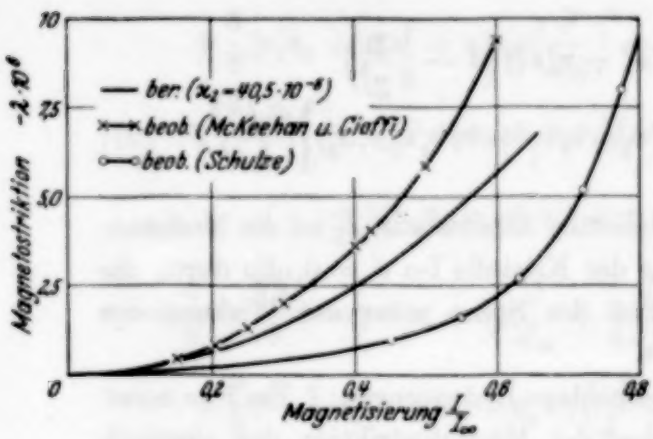


Fig. 1.

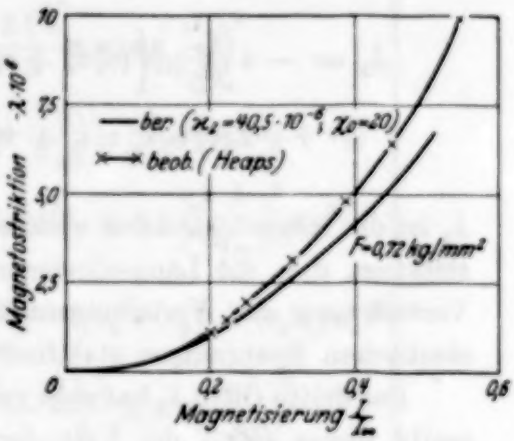


Fig. 2.

Setzt man die Werte $\varkappa_2$, χ_0 aus (34), (35) in (28) und (30) ein, so erhält man für die Magnetostriktion von undeformierten und deformierten Ni die in den Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Kurven. Zum Vergleich sind in diesen Figuren die Messungsergebnisse von Schulze[3]) und von McKeehan und Cioffi[4]) für die Magnetostriktion des undeformierten Ni und von Heaps[5]) für elastisch gespanntes Ni eingetragen. Man sieht, die Übereinstimmung ist befriedigend.

ΔE-Effekt. Schon in der ersten Mitteilung wurde auf die Beziehung zwischen der Mechanostriktion und dem ΔE-Effekt hingewiesen. Jetzt wollen wir diese wichtige Frage näher betrachten.

---

[1]) S. Kaya, Sc. Report of Tôhôku Univer. 1928.
[2]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 660, 1930.
[3]) A. Schulze, ebenda **82**, 674, 1933.
[4]) L. W. McKeehan u. P. Cioffi, Phys. Rev. (2) **28**, 146, 1926.
[5]) C. W. Heaps, Phys. Rev. **42**, 108, 1932.

Die gesamte Längenänderung des Kristalls unter der Wirkung elastischer Spannung

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{\Delta l}{l}\right)_{\text{Huck}} + \lambda_2 + \lambda_3, \tag{36}$$

wo λ_2 und λ_3 durch die Formeln (29) und (30) gegeben sind.

Um die Größe des Youngschen Moduls zu berechnen, schreiben wir $\lambda = \lambda_2 + \lambda_3$ in der folgenden Form:

$$\lambda = c\,F, \tag{37}$$

wo bei kleinen F und H nach (29) und (30)

$$c = \frac{4}{15}\,\frac{\chi_0}{J_\infty^2}\,\kappa_2^2\left[1 - \frac{27}{7}\left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2\right]. \tag{38}$$

Bei sehr großen F oder sehr großen H, oder auch nach Durchgang durch den Curiepunkt, hat man $c = 0$, weil in diesem Falle $\lambda_2 + \lambda_3 = \text{const}$ oder Null ist.

Es ergibt sich dann mit Hilfe von (36):

$$\frac{\Delta l}{l} = \left(\frac{1}{E'} + c\right)F, \tag{39}$$

wo E' den Elastizitätsmodul bei $c = 0$ („wahren" Youngschen Modul) bedeutet. Wir haben also für den Elastizitätsmodul (E), der bei beliebigen F und H beobachtet wird, folgende Beziehung:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{E'} + c. \tag{40}$$

Bei großen H oder bei großen F[1]) wird

$$E = E'$$

(denn in diesen Fällen ist $c = 0$). Jetzt kann man die relativen Moduländerungen $\frac{E' - E}{E}$ als: 1. bei der Magnetisierung von $J = 0$ bis $J = J_\infty$ bei kleineren F, 2. bei dem Zug von $F = 0$ bis $F \to \infty$ beobachten. Da in beiden Fällen (bei $J = J_\infty$ und bei $F \to \infty$) $c = 0$ wird, ergibt sich aus (40):

$$|\Delta E_J| = E_{J=J_\infty} - E_{J=0} = \frac{c\,(F)}{1 - c\,(F)\,E}\,E^2, \tag{41}$$

$$|\Delta E_F| = E_{F\to\infty} - E_{F=0} = \frac{c\,(J)}{1 - c\,(J)\,E}\,E^2. \tag{42}$$

---

[1]) Wenn nur die plastische Deformation noch nicht hinzutreten wird.

Beide Größen sind positiv. Man hat also eine eigenartige Verfestigung des Materials, die durch keine plastische Deformation bedingt wird. Eine Art von magnetischer Verfestigung erhält man auch beim Durchgang durch den Curiepunkt (bei $J = 0$), da nach diesem Übergang wieder $c = 0$ wird.

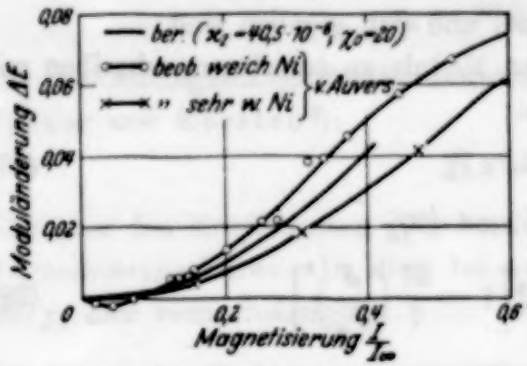


Fig. 3.

Wegen des Vorhandenseins der Mechanostriktion erhält man für ferromagnetische Metalle eine viel kompliziertere Abhängigkeit des Moduls E von der Temperatur, besonders beim Durchgang durch den Curiepunkt[1]). Wir haben also im allgemeinen die magnetischen, mechanischen und thermischen ΔE-Effekte, die durch Veränderung der Spinverteilung bedingt sind. Aus (30) erhält man die Moduländerung, die bei kleiner Magnetisierung beobachtet wird:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{(E)_J - (E)_{J=0}}{E_{J=0}} = -\frac{\lambda_2}{F} E = \frac{36}{35} \frac{\chi_0}{J_\infty^2} \varkappa_2^2 E \left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2. \tag{43}$$

Die nach dieser Formel berechneten $\frac{\Delta E}{E}$ sind in Fig. 3 dargestellt. Zum Vergleich mit der Erfahrung sind die Messungsergebnisse von v. Auwers[2]) aufgetragen. Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Was die starke Magnetisierung anbetrifft, so erhält man nach (41) und (29), (37)

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\frac{4}{15} \frac{\chi_0}{J_\infty^2} \varkappa_2^2}{1 - \frac{4}{15} \frac{\chi_0}{J_\infty^2} \varkappa_2^2 E} E. \tag{44}$$

Die Messungen von Auwers (l. c.) ergeben für diesen Fall (bei sehr weichem Ni) $\frac{\Delta E}{E} = 0{,}08$. Die Formel (44) ergibt 0,075 [bei der Benutzung von (34) und (35)].

---

[1]) Die sehr interessanten Messungsresultate an Nickeleinkristallen von J. Zacharias bestätigen, wie es scheint, diesen Schluß. Für die Übersendung der Messungsresultate sprechen wir unseren herzlichen Dank aus.

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist die Arbeit von Zacharias erschienen: Phys. Rev. **44**, 116, 1933.

[2]) O. v. Auwers, Ann. d. Phys. (5) **17**, 83, 1933.

Die Formel für Fe unterscheidet sich von (44) nur dadurch, daß anstatt $\varkappa_2$ steht, $\varkappa_1$. Dies kann leicht bei der Benutzung von (23) gezeigt werden.

Für Fe erhält man dann bei den bekannten Werten $\varkappa_1 = 29 \cdot 10^{-6}$, $\chi_0 = 70$: $\frac{\Delta E}{E} = 0{,}01$. Die Messungen von v. Auwers ergeben auch für Fe eine ganz kleine Moduländerung ($\leqq 0{,}01$).

Man sieht also, daß die hier mitgeteilte Theorie der verzerrten Einkristalle nicht nur eine qualitative Erklärung der wichtigsten magnetomechanischen Eigenschaften der Einkristalle, sondern auch die Möglichkeit einer annähernden quantitativen Berechnung ergibt [1]).

Moskau, Magnetisches Laboratorium des Physikalischen Instituts der Universität.

---

[1]) Die genaue Verifizierung der Theorie ist etwas durch die Tatsache erschwert, daß der Parameter χ_0 von der thermischen und der Kaltbearbeitung des Metalls abhängig ist. In den zitierten Arbeiten von Heaps und von Auwers ist aber χ_0 nicht angegeben. Es ist zu bemerken, daß in sehr harten magnetischen Materialien die Anfangssuszeptibilität nicht nur durch den Inversionsprozeß, sondern auch durch den Drehprozeß bestimmt wird. Die dabei erhaltenen Abweichungen von den hier gegebenen Formeln können ziemlich leicht berechnet werden.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichsuniversität Utrecht.)

Über den Einfluß von Raumladungserscheinungen bei der Messung von Anregungsfunktionen.

Von **J. M. W. Milatz** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. August 1933.)

Es wird eine Methode zur Messung der Geschwindigkeit von Elektronenbündeln beschrieben. Die Methode wird zur Bestimmung von Raumladungen angewandt.

Bei einigen Vorversuchen, die zur Vorbereitung der Konstruktion einer Röhre unternommen wurden, mit der die Anregungsfunktion der metastabilen Niveaus des Neons gemessen werden sollte, stellte es sich heraus, daß die Geschwindigkeit des Elektronenbündels, gemessen in Volt, dem Potentialunterschied zwischen Glühkathode und Auffangkäfig nicht immer gleich war.

Es wurde eine gläserne Glocke benutzt, die über ein Ausfriergefäß mit flüssiger Luft mit einer vierstufigen stählernen Diffusionspumpe verbunden war. Die Glocke wurde mit einer ebenen Platte verschlossen, die mit ein wenig Fett abgedichtet wurde. Diese Vorrichtung erlaubte in verhältnismäßig kurzer Zeit mehrere Meßanordnungen untereinander zu vergleichen. In dieser Glocke befand sich (s. Fig. 1) eine Glühkathode K, die ein Elektronenbündel aussendet, welches über die Gitter G_1 und G_2 in einen Auffangkäfig gelangen konnte. Ein wenig Quecksilberdampf in der Glocke ermöglichte es, das Bündel sichtbar zu machen.

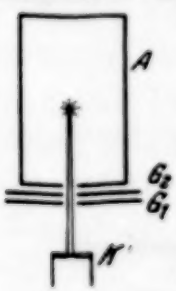


Fig. 1.

Es kam vor, daß die Spannung V, bei der das Bündel zu leuchten anfing, bis 30 Volt höher war als die Anregungsspannung der ersten sichtbaren Quecksilberlinie (7,8 Volt). Ein derartiger Wert konnte schwer als Kontaktpotential erklärt werden. Außerdem kam es manchmal vor, daß das Bild des Elektronenbündels nicht als Ganzes verschwand, wenn seine Geschwindigkeit bis in die Nähe der Anregungsspannung verringert wurde, sondern daß es sich zusammenzog, wie in Fig. 1 schematisch dargestellt ist.

Hieraus folgte also, daß die Geschwindigkeit des Bündels nicht in jedem Punkte dieselbe sein konnte, daß also Raumladungen vorhanden waren. Man könnte meinen, daß dieses Verhalten des Elektronenbündels

durch Durchgriff des Gitters G_1 zu erklären wäre, dessen Potential bedeutend größer war als das von G_2 und von A.

Um diese Möglichkeit näher zu untersuchen, wurde die Aufstellung viermal vergrößert aus Kupfer nachgebaut und darauf das so angefertigte Modell in eine Lösung von Kupfersulfat eingetaucht. Wenn an dieses Modell Spannungen proportional zu denen der ursprünglichen Vorrichtung angelegt wurden, konnten die Äquipotentialebenen mit einer kupfernen Sonde abgetastet werden[1]). Wenn man nun Raumladungen in dem Käfig ausschließt, so läßt sich das Feld sowohl im Vakuum wie in der Lösung mittels derselben Differentialgleichung beschreiben. Die konjugierten Äquipotentialebenen sind ähnlich. Es stellte sich heraus, daß Durchgriff allein die Geschwindigkeitsänderung unmöglich erklären konnte.

Raumladungen begegnet man bei der Messung von Anregungsfunktionen öfters. Man versucht sie dadurch zu vermeiden, daß man die Stromstärke möglichst niedrig wählt.

Wenn die Stromstärke bereits so niedrig gewählt ist, wie es mit Rücksicht auf die Belichtungszeit gestattet ist, und wenn die Linien trotzdem noch bei zu hohen Spannungen erscheinen, eliminiert man die Raumladung — vorausgesetzt, daß diese eine konstante Potentialänderung verursacht — durch Verschiebung der Anregungskurve in die Richtung der Geschwindigkeitsachse, bis die Kurve tatsächlich bei der Anregungsspannung der betreffenden Linie beginnt.

In unserem Falle konnte bequem untersucht werden, inwiefern der Einfluß der Raumladung konstant war.

Die Aufstellung wurde dazu abgeändert wie Fig. 2 zeigt. Man erkennt darin zwei Elektronenbündel, die einander in P senkrecht schneiden.

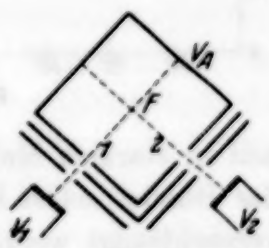


Fig. 2.

Die Geschwindigkeit des Bündels 1 ist in P: $V_P - V_1$, die des Bündels 2: $V_P - V_2$, worin V_P das Potential des Schnittpunktes P der Bündel ist. Der Unterschied der Geschwindigkeiten des Bündels 1 und 2 ist $V_1 - V_2$ (alle Geschwindigkeiten sind in Volt umgerechnet). Wenn nun V_2 derart einreguliert wird, daß das Bild des Bündels 2 gerade zu verschwinden anfängt, ist die Geschwindigkeit des Bündels 2 bekannt und zwar gleich der Anregungsspannung des benutzten Gases. Da wir Quecksilberdampf benutzten, war diese Einstellung wegen der steil aufsteigenden Anregungs-

[1]) Zur Vermeidung von Polarisationserscheinungen wurde die Messung mittels Wechselstrom vorgenommen.

funktion der grünen und gelben Quecksilberlinien genau vorzunehmen. Da die Geschwindigkeit des Bündels 2 in dem Falle 7,8 Volt ist, war die Geschwindigkeit des Bündels 1 hiermit auch bekannt und zwar 7,8 $+ (V_2 - V_1)$ Volt.

Die Methode, mit der die Geschwindigkeit des Bündels 1 bis auf etwa 1 Volt ermittelt werden konnte, ist im Falle kleiner Geschwindigkeiten brauchbarer als die magnetische Methode, weil diese Schwierigkeiten bietet, wenn das ursprüngliche Bündel nicht über größere Abstände scharf begrenzt ist. Fig. 3 zeigt die Meßergebnisse. V ist der Spannungsunterschied zwischen Käfig und Kathode $V_A - V_1$, Δ ist der Unterschied zwischen der wahren Geschwindigkeit und diesem Betrag, $\Delta = (V_A - V_1) - v$.

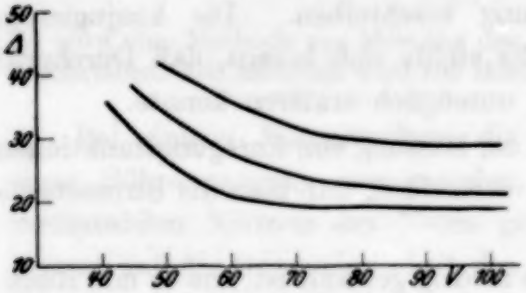


Fig. 3.

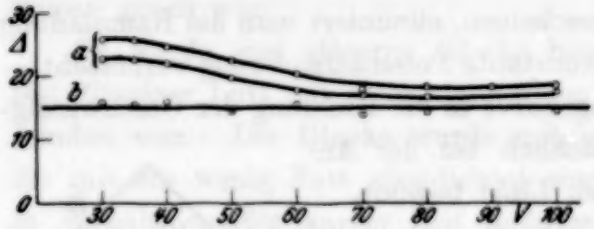


Fig. 4.

Die Ursache dafür, daß sich die Raumladung mit der Geschwindigkeit der Elektronen ändert, ist wohl auf die Anwesenheit von Fettdämpfen zurückzuführen, deren Moleküle leicht durch Bindung eines Elektrons negative Ionen bilden können. Diese Ionen tragen infolge ihrer geringen Beweglichkeit in starkem Maße zur Raumladung bei. Die Raumladung, die durch das Bündel selbst hervorgerufen wird, kann hier im Gegensatz hierzu vernachlässigt werden.

Zur Prüfung dieser Erklärungsmöglichkeit wurden die Messungen in einer Röhre wiederholt, bei der Picein als Abdichtungsmittel benutzt wurde. Außerdem wurde der Teil der Röhre, in dem sich der Käfig befand, vorher während längerer Zeit in Stufen von 380° bis Zimmertemperatur erhitzt und auf diese Weise gründlich gereinigt.

Das Ergebnis der hierauf vorgenommenen Messung zeigt Fig. 4. Tatsächlich ist die Raumladung nun nahezu konstant und stark vermindert. Daß sie noch nicht völlig aufgehoben ist, läßt sich erklären, wenn man bedenkt, daß auch das Picein noch Dämpfe abgibt. Jedenfalls behindert es die völlige Entgasung.

Offenbar kann die oben beschriebene Methode der Messung von Elektronengeschwindigkeiten bei der Messung von Anregungsfunktionen von

Vorgängen mit geringer Ausbeute gute Dienste leisten, wobei man bisher auf höhere Drucke angewiesen war. Die Bedingung, daß die freie Weglänge im Verhältnis zu den Abmessungen des Bündels groß sein muß, konnte aber dann kaum noch erfüllt werden. Diese Schwierigkeit kann beim Benutzen einer Anordnung, wie sie in Fig. 2 beschrieben ist, vermieden werden, da man die notwendige Intensität statt durch Erhöhung des Druckes durch Erhöhung der Stromstärke erreichen kann und die dabei auftretenden Raumladungen experimentell bestimmt und in Rechnung setzt.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Dr. L. S. Ornstein für sein reges Interesse an dieser Arbeit herzlichst danken, ferner Herrn phil. cand. M. W. F. Schregardus für seine Hilfe bei einigen Messungen.

Entgegnung auf die Bemerkung K. Sittes[1]) zu meiner Abhandlung „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I“[2]).

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

(Eingegangen am 17. Juli 1933.)

In meiner Abhandlung habe ich den Einfluß einer an der Teilchenoberfläche radial gerichteten Wärmeströmung J_r auf die Brownsche Bewegung untersucht, indem ich die Verteilungsfunktion

$$f(c,\theta) = A e^{-hc^2}\left\{1 - c\cdot\cos\theta\,(\alpha+\beta c^2) + \frac{c^2}{2!}\cos^2\theta\,(\alpha+\beta c^2)^2\right\}$$

angenommen habe. Zu dieser Arbeit hat Sitte eine Bemerkung veröffentlicht, indem er auf Grund einer Verteilungsfunktion

$$f(c,\Theta,\theta,\varphi) = A e^{-hc^2}\{1 - c\cdot\cos\gamma\,(\alpha+\beta c^2)\},$$
$$\cos\gamma = \cos\Theta\cos\theta - \sin\Theta\sin\theta\cos\varphi$$

den Einfluß einer Wärmeströmung J_z nach der z-Richtung diskutiert hat. *Selbstverständlich ist dies ein von meinem wesentlich verschiedener Fall.* Daher kommt die Sittesche Bemerkung nicht in Frage!

In der Abhandlung III[3]) ist der Einfluß der Wärmeströmung J_z nach der z-Richtung als ein Problem in dieser Untersuchungsreihe diskutiert; ich brauche also hier nicht weiter auf die Sittesche Bemerkung einzugehen.

---

[1]) K. Sitte, ZS. f. Phys. **83**, 266, 1933.

[2]) M. Satô, ebenda **80**, 822, 1933. In dieser Mitteilung ist folgendes zu berichtigen:

1. Zeile 13. Es muß hinzugefügt werden:

„Ist die Temperatur des Teilchens von der Umgebung verschieden, so ist der Wärmestrom radial gerichtet. Im folgenden wollen wir den Einfluß dieser Wärmeströmung J_r auf die Brownsche Bewegung diskutieren, indem wir für dies Gas obige Verteilungsfunktion annehmen.“

2. Gleichung (2). Statt $\int_0^{2\pi} d\Theta$ muß $\int_0^{\pi} d\Theta$ geschrieben werden.

3. Gleichungen unter (3). Statt der Buchstaben J_z muß J_r geschrieben werden.

[3]) M. Satô, ZS. f. Phys. **85**, 403, 1933.

Zu der Entgegnung von Satô auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I.“[1]).

Von **Kurt Sitte** in Prag.

(Eingegangen am 6. August 1933.)

In seiner Arbeit I formuliert Satô eindeutig, daß er ein Gas zwischen zwei ebenen, zur x-y-Ebene parallelen Platten verschiedener Temperaturen betrachtet und bezeichnet mit J_z die z-Komponente der Wärmeströmung zwischen diesen. Der später hinzugefügte Zusatz: Ist die Temperatur des Teilchens von der der Umgebung verschieden, so ist der Wärmestrom radial gerichtet ... ist physikalisch nicht realisierbar, da die Temperatur der diffundierenden Partikel nicht dauernd von der der Umgebung verschieden sein kann. Im übrigen ändert der Zusatz nicht das mindeste an den Rechnungen bei Satô, die ich in meinen „Bemerkungen“[2]) als fehlerhaft nachgewiesen habe. Satô scheint übersehen zu haben, daß der Unterschied in den Verteilungsfunktionen bei ihm und mir nicht darin liegt, daß ich einen „wesentlich verschiedenen Fall“ behandle, sondern lediglich von einer anderen Wahl der Polarkoordinaten herrührt. Ich habe sie in der gleichen Weise wie Zeilinger[3]) angenommen, von dem Satô alle seine Formeln bezogen hat: θ bedeutet bei uns den Winkel zwischen der Geschwindigkeitsrichtung des stoßenden Moleküls und der inneren Normalen auf die Kugeloberfläche; Satô dagegen bezeichnet mit θ den Winkel zwischen der Geschwindigkeitsrichtung und der z-Achse, vergißt aber dabei, daß dann die Integrationsgrenzen über θ von Θ und Φ abhängen.

Richtigzustellen ist ferner, daß ich in der Reihenentwicklung für $f(c, \theta, \Theta, \Phi)$ das Glied mit $(\alpha + \beta c^2)^2$ gleichfalls berücksichtigt habe, wie auch aus meinen Bemerkungen hervorgeht, und darüber hinaus die Unbrauchbarkeit der Methode selbst bei Verwendung der exakten Formel für f zeigen konnte.

Die einzige Stelle, an der ich geirrt habe, ist die Vermutung, daß der Fehler bei Satô durch irrtümliche Integration über Θ von 0 bis 2π statt von 0 bis π entstanden ist — dies würde zum gleichen falschen Ergebnis

---

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **80**, 822, 1933.
[2]) K. Sitte, ebenda **83**, 266, 1933.
[3]) F. Zeilinger, Ann. d. Phys. **75**, 403, 1924.

führen wie der jetzt oben eindeutig festgestellte Fehler. *Jedenfalls kann ich den Inhalt meiner „Bemerkungen" in vollem Umfang aufrechterhalten.*

Es sei noch bemerkt, daß die Arbeit II von Satô[1]) zum gleichen Thema denselben Fehler aufweist wie I und daß daher keine der dort angegebenen Endformeln Anspruch auf Richtigkeit hat. Auf einen Hinweis haben wir seinerzeit verzichtet, weil er uns nach den „Bemerkungen" überflüssig vorkam und wir glaubten, daß Herr Satô die Arbeit selbst zurückziehen würde. Eine Stellungnahme zu der noch nicht erschienenen Arbeit III müssen wir uns vorbehalten.

Prag, im August 1933.

---

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **83**, 412, 1933.

(Mitteilung aus dem Elektrotechnischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.)

Die Abhängigkeit der Mindestspannung der elektrolytischen Ventilwirkung von den maßgebenden Variabeln.

Von **O. Mohr** in Dresden.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1933.)

Mit der Vergleichsmethode mit dem Oszillographen, die direkte Messungen einzelner Spannungswerte in Wechselstromkurven gestattet, wurde die Mindestspannung der elektrolytischen Ventilwirkung des Ta und Al untersucht. In wässerigen Elektrolyten ergibt sich mit Ausnahme der Elektrolyten mit den Kationen Na und K ein beinahe linearer Zusammenhang zwischen Formierungsspannung oder Schichtdicke und Mindestspannung, der für alle Elektrolyten gleich und von der Elektrolytkonzentration kaum beeinflußt ist. Auffällig ist die starke Abnahme der Mindestspannung mit wachsender Temperatur. Ein Einfluß der Frequenz des belastenden Wechselstromes ist nicht feststellbar, die Größe der belastenden Wechselspannung ändert die Mindestspannung kaum.

I. Frühere Untersuchungen.

Unter dem Titel: „Die Mindestspannung der elektrolytischen Ventile in der durchlässigen Richtung" ist von Günther Schulze[1]) die Untersuchung veröffentlicht worden, bei der die Erscheinung, daß die elektrolytischen Ventilzellen bei Anlegen einer Wechselspannung erst nach Erreichen eines gewissen Spannungswertes in der Durchlässigkeitsrichtung anfangen, Strom durchzulassen, zum ersten Male erkannt und in Abhängigkeit der wichtigsten Veränderlichen untersucht worden ist. Die damals gefundene ungewöhnliche Abhängigkeit zwischen Formierungs- und Mindestspannung und die auffallend niedrigen Mindestspannungen bei den Alkalien als Kationen im Elektrolyten waren der Grund zur Durchführung der vorliegenden Arbeit. In späteren Arbeiten von Günther Schulze[2]) ist die Erscheinung der Mindestspannung zur Erklärung von Erscheinungen an elektrolytischen Ventilen benutzt und in einem Falle[3]) auch noch einmal experimentell untersucht worden, wobei Widersprüche mit einigen Ergebnissen der unter [1]) genannten Arbeit auftraten, denen aber nicht weiter nachgegangen wurde. Die von amerikanischen Autoren und zuletzt von

[1]) Günther Schulze, Ann. d. Phys. **41**, 593, 1913.

[2]) Günther Schulze, Phys. ZS. **15**, 254, 1914; Ann. d. Phys. **44**, 1106, 1914; Phys. ZS. **23**, 188, 1922.

[3]) Günther Schulze, Arch. f. Elektrochem. **3**, 43, 1914.

E. Newberry[1]) veröffentlichten Messungen über den Spannungsverlauf an elektrolytischen Ventilen bei Wechselspannung lassen teilweise die Erscheinung der Mindestspannung wegen der Verwendung rechteckiger Kurvenform der angelegten Wechselspannung nicht erkennen und anderenteils sind die am Kathodenstrahloszillograph erhaltenen Kurven nicht ausgewertet.

II. Schaltung, Meßmethode, Ventilanordnung und -formierung.

Die Schaltung zur Untersuchung der Erscheinung der Mindestspannung ist in Fig. 1 dargestellt, wobei der Zellenstrom durch die Schleife 1 gemessen wird, die Spannung an Zelle plus Stromzeigeeinrichtung durch die Schleife 2 und wobei zwischen die Zelle mit den Meßschleifen und eine Wechselspannungsquelle geringen inneren Widerstandes noch der regelbare Vorschaltwiderstand R geschaltet wird. Mit dieser Schaltung ergeben sich die Strom- und Spannungskurven, die nach photographischer Aufnahme im Oszillographen an Hand von Eichlinien ausgewertet werden können. Die photographische Aufnahme läßt sich vermeiden, wenn man im Schaubild des Oszillographen direkt die sogenannte Vergleichsmethode anwendet. Für die Spannungsmessung wird z. B. durch Wahl geeigneter Vorwiderstände eine weitere Schleife auf vollkommen die gleiche Empfindlichkeit eingestellt wie die eigentliche Spannungsschleife 2, und dann auf diese Vergleichsschleife eine beliebig einstellbare und gleichzeitig mit einem Drehspulvoltmeter meßbare Gleichspannung gegeben. Bei synchronem Antrieb des Oszillographendrehspiegels steht das von den Schleifen 1 und 2 gezeichnete Bild des Strom- und Spannungsverlaufes still, auf der Betrachtungsmattscheibe des Oszillographen zeigt die Vergleichsschleife mit Gleichspannung eine wagerechte gerade Linie, die man nun durch Wahl der Gleichspannung so einstellt, daß sie auf der Spannungskurve gerade durch den Mindestspannungspunkt geht, d. h. durch den Punkt, an dem die Spannung infolge des eintretenden Zellendurchbruches in der Flußrichtung nicht mehr wie vorher ansteigt, sondern je nach Wahl des Vorwiderstandes und des Zellenwiderstandes nur mehr mit geringerem Anstieg verläuft. Bei gleichzeitiger Betrachtung der Stromkurve ist dieser Phasenpunkt auch noch dadurch kenntlich, daß dort über den kapazitiven Zellenstrom

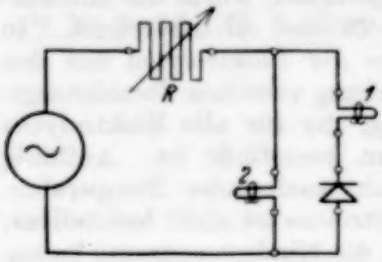


Fig. 1. Prinzipschaltung.

[1]) E. Newberry, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **58**, 187, 1930; Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 134, 1931.

hinaus die gleichgerichtete Stromkomponente zu fließen beginnt. Die für die Spannungsmessung anzuwendende Vergleichsmethode ist auch für die Strombestimmung zu benutzen. Hier wurde der Scheitelwert des Stromes in der Flußrichtung ausgemessen und daraus durch Division mit der Ventilmetalloberfläche die Stromdichte in mA/cm² bestimmt.

Die Genauigkeit der Vergleichsmethode mit dem Oszillographen ist nicht so groß wie eine direkte Messung mit einem Instrument. Ungenauigkeiten bei der Einstellung der Überdeckung der Linie der Vergleichsschleife mit dem Kurvenzug der Anzeigeschleife wurden durch mehrmalige Einstellung und Mittelung ausgeglichen. Bedeutend größer sind aber die Unsicherheiten, die sich durch die Ungenauigkeit des Mindestspannungspunktes ergeben. Nach Erreichen des Mindestspannungswertes tritt die Durchlässigkeit nicht momentan, sondern allmählich auf, Strom- und Spannungskurve zeigten Ausrundungen, die bei der ersteren auch noch dadurch bedingt waren, daß Schleifen hoher Empfindlichkeit und relativ niedriger Eigenfrequenz verwendet werden mußten, bei denen die Einschwingvorgänge deutlicher waren und Phasenfehler in größerem Maße hervortraten. Nach einiger Übung läßt sich aber doch der Mindestspannungs- bzw. auf der Stromkurve der Durchbruchspunkt ziemlich sicher erkennen.

Zur Einstellung auf gleiche Empfindlichkeit der zwei Schleifen eines Meßsystems (Meßschleife und Vergleichsschleife) kann man beide Schleifen mit Gleich- oder Wechselstrom beschicken und durch Ändern der Vor- bzw. Nebenwiderstände gleiche Ausschläge erreichen. Bei Gleichstrom ist der Sicherheit halber hierbei die Einstellung mehrerer Stromstärken erforderlich, bei Wechselstrom braucht man nur die Deckung eines Kurvenzuges vollständig zu erreichen und hat dann gleichzeitig eine Gewähr für die Nullpunktsübereinstimmung. Die letztere Methode wurde hier angewendet, sie erfordert aber für ein Meßschleifenpaar die Verwendung von Schleifen gleicher Type mit etwa gleichen mechanischen Eigenschaften, weil sonst bei dem üblichen nicht vollkommen sinusförmigen Verlauf der Wechselgrößen eine Übereinstimmung im ganzen Kurvenzug nicht zu erreichen ist.

Zur genaueren Einstellung des Mindestspannungspunktes wurde direkt an die Wechselspannungsquelle (Spartransformator mit stetig veränderlichem Abgriff) noch eine Spannungsmeßschleife gelegt, die im Oszillographenschaubild eine Spannungskurve zeichnet, die durch geeignete Empfindlichkeitseinstellung genau so groß gemacht wird, wie die Kurve der Schleife 2 sein würde, wenn die Ventilzuleitung unterbrochen wäre.

Dadurch wird erreicht, daß sich der Mindestspannungspunkt auch noch dadurch deutlicher ausprägt, daß sich dort die beiden, wegen der kapazitiven Zellenbelastung nebeneinander herlaufenden Kurvenzüge der verzerrten und unverzerrten Spannungskurve voneinander zu trennen beginnen.

Als Ventilmetall für die zu untersuchenden Zellen wurde Tantal und Aluminium verwendet, das erstere in Form von Stäben von etwa 4 mm Durchmesser, das letztere in Streifen von 1,5 mm Dicke und 5 mm Breite. Die Gegenelektrode war ein Platinblech und so genähert, daß der Halter mit beiden Elektroden in Reagensgläser von 20 mm lichter Weite eingetaucht werden konnte, die die verschiedenen Elektrolyten enthielten und im schmelzenden Eis auf 0° C oder bei Bestimmung der Temperaturabhängigkeit in einem Wasserbad auf eine einstellbare Temperatur gebracht werden konnten. Die Abdeckung des oberen Randes an der Ventilelektrode wurde bei den Tantalstäben durch einen aufgeschobenen Gummischlauch, bei den Aluminiumstreifen durch Formierung des abzudeckenden Teiles auf eine Spannung von etwa 400 Volt vorgenommen. Kriechströme bei diesen Untersuchungen sind nicht von so großer Bedeutung, weil sie das Verhalten der Zellen in der Flußrichtung nicht wesentlich zu beeinflussen vermögen.

Die Ventilzellen wurden vor Beginn der Messung mit Gleichstrom bei geringer Stromdichte formiert und von der Formierungsgleich- auf die Belastungswechselspannung erst unmittelbar vor der Messung umgeschaltet. Anschließend wurde die Zelle gleich wieder an die Formierungsspannung gelegt.

III. Maßgebende Veränderliche.

Die hauptsächlich maßgebenden Veränderlichen für das Verhalten der Ventile in der Flußrichtung sind die Stromdichte, die Formierungsspannung und der Elektrolyt, und zwar der letztere hinsichtlich Konzentration, Anion, Kation und Temperatur. Ferner sind noch die Dauer der voraufgegangenen Gleichstromformierung und die Frequenz, Kurvenform und Größe der überlagerten Wechselspannung von Einfluß auf die Mindestspannung.

1. Erste Untersuchungsreihe. Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Mindestspannung von Stromdichte, Formierungsspannung, Anion und Kation des Elektrolyten wurden Tantalstäbe meist in Salpetersäure während etwa 12 Stunden auf Spannungen von 10, 20, 30, . . ., 80, 100, und 120 Volt formiert und dann nach Eintauchen in verschiedene Elektrolyten die Mindestspannung gemessen, wobei der Scheitelwert der belastenden Wechsel-

spannung gleich der Formierungsspannung war und die Veränderung der Stromdichte teils durch Einschalten von Elektroden verschiedener nutzbarer Oberfläche bei gleichen Stromwerten, teils durch Einstellen des Stromscheitelwertes in der Flußrichtung durch Wahl des erforderlichen Vorwiderstandes R (s. Fig. 1) vorgenommen wurde. Als Elektrolyten fanden Verwendung: Salpeter-, Schwefel-, Ameisen- und Citronensäure, die Nitrate von Ammonium, Chrom, Aluminium, Calcium, Nickel und dann das Borat, Molybdat, Phosphat, Rhodanid, Sulfit, Sulfat, Carbonat, Bichromat, Fluorid und Wolframat des Ammoniums und außerdem ameisen- und zitronensaures Ammonium. Die Elektrolyten wurden alle mit Ausnahme des Ammoniumwolframates ($^1/_{100}$ Äquiv. n.) in einer Konzentration von $^1/_{10}$ Äquiv. n. verwendet. Die Elektrolyttemperatur betrug 0^0 C, die immer wieder verwendeten Stromdichten 5, 10, 30, 50 und 150 mA/cm^2, wobei aus Gründen experimenteller Schwierigkeiten die Werte für die geringste Stromdichte, die nur etwa das Doppelte der spezifischen kapazitiven Stromdichte beträgt, nur bei den kleinen Formierungs- und Wechselspannungen bestimmt werden konnten. Direkt bei den Messungen ergab sich als erstes eine außerordentlich geringe Zunahme der Mindestspannung mit der Stromdichte. Dann wurde für jeden Elektrolyt ein Diagramm der Mindestspannung über der Formierungsspannung für konstante Stromdichten gezeichnet, das entsprechend den vier bzw. fünf verwendeten Stromdichtewerten vier bzw. fünf in geringem Abstande durchaus parallel zueinander verlaufende Kurven aufweist, die einen beinahe genau linearen Anstieg der Mindestspannung mit der Formierungsspannung und damit auch mit der Dicke der Ta_2O_5-Schicht ergeben. Da auch die Größe dieses Anstieges bei allen verwendeten Elektrolyten beinahe gleich war, ergeben sich Mindestspannungswerte, die unabhängig von dem verwendeten Elektrolyten sind. Um diese für die verschiedenen Ta_2O_5-Schichten charakteristischen Werte der Durchbruchsspannungen, auf die auch die eingestellte Stromdichte praktisch keinen Einfluß hat, genauer zu ermitteln, wurde in die Kurvenscharen der einzelnen Diagramme für die verschiedenen Elektrolyte zuerst jeweils eine Kurve für eine mittlere Stromdichte hineingelegt und deren Mindestspannungswerte für die einzelnen Formierungsspannungen für jeden Elektrolyt aufgeschrieben. Bei gleichen Formierungsspannungen wurden dann für alle Elektrolyte mit Ausnahme von Ameisen- und Zitronensäure und Ammoniumwolframat die Mindestspannungswerte arithmetisch gemittelt. Diese Mittelwerte ergeben eine Kurve, die den für die untersuchten 18 Elektrolyten gemeinsamen Zusammenhang zwischen Formierungsspannung und damit auch Schichtdicke und der Mindestspannung

darstellt, wobei die einzelnen Werte bei den verschiedenen Elektrolyten höchstens um etwa 7 bis 8% von dieser Mittelwertskurve abwichen. Ameisen- und Zitronensäure sowie Ammoniumwolframat mußten hierbei als Elektrolyten ausscheiden, weil wegen zu geringer Leitfähigkeit die höheren Stromdichtenwerte nicht eingestellt und damit im Diagramm für diese Elektrolyten die Mittelwertskurve nicht für denselben mittleren Stromdichtenwert ermittelt werden konnte. Bei den Versuchen zeigte sich, daß bei Formierungsspannungen über 120 Volt bei der Belastung mit Wechselstrom in der Mitte der Undurchlässigkeitsphase eine Stromspitze auftrat, die vielleicht durch Leckströme an der Elektrodenabgrenzung durch den Gummiring erklärt werden könnte, auf jeden Fall aber unsaubere Verhältnisse schuf, weshalb auf eine Fortsetzung der Messungen über 120 Volt hinaus verzichtet wurde.

Tabelle 1.

U_f Volt	U_{mind} Volt	δ 10^{-7} cm	k_{Ta} 10^6 Volt/cm
10	5,06	8,2	6,18
20	7,64	16,4	4,66
30	10,72	24,6	4,36
40	14,02	32,8	4,28
50	17,74	41,0	4,33
60	21,70	49,2	4,405
70	25,82	57,4	4,500
80	30,45	65,6	4,570
100	38,90	82,0	4,745
120	46,80	98,4	4,750
		Mittel	4,68
Just, Vakuum, Ta Anode			2,024
„ „ Ta Kathode			1,020
Betz, Luft, 2 Schichten			7,6 — 8,2
„ „ Ta Anode			7,0 — 7,6
„ „ Ta Kathode			3,4 — 4,4

In der Tabelle 1 sind die Werte der Formierungsspannung U_f in Volt und der Mindestspannung U_{mind} in Volt für die Mittelwertskurve der 18 vollständig untersuchten Elektrolyten angegeben. Aus der Formierungsspannung ist mit dem Faktor von $0{,}82 \cdot 10^{-7}$ cm Schichtdicke je 1 Volt Formierungsspannung die jeweilige Schichtdicke δ und schließlich durch Division der Mindestspannung durch die Schichtdicke die „Durchschlagsfestigkeit" k_{Ta} berechnet worden. Hierbei wird der Mindestspannungspunkt mit dem Durchschlagspunkt der Ta_2O_5-Schicht gleichgesetzt. Diese Art der Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit hat den Vorteil einer

außerordentlich großen automatisch erfolgenden Mittelbildung, weil einmal der Durchschlag 50mal in der Sekunde erfolgt, und außerdem bei einem Durchschlag an einer Stelle durch die dort auftretende Gasentwicklung der Widerstand in diesem Durchbruchskanal wieder bedeutend erhöht wird, so daß sich nicht einige wenige Durchbruchskanäle aufrechterhalten können, sondern gleichzeitig eine Mittelbildung über die ganze nutzbare Staboberfläche eintritt.

Der charakteristische, praktisch rein lineare Zusammenhang zwischen Formierungs- und Mindestspannung zeigt sich in dem relativ geringen Gang, den die Werte der Durchbruchsfestigkeit k_{Ta} aufweisen. Selbstverständlich ließe sich ohne allzu große Abweichungen in die Mindestspannungspunkte der Tabelle 1 eine Gerade hineinlegen, die eine konstante Durchbruchsfeldstärke bis zu den kleinsten Schichtdicken bestimmt. Das wurde hier bewußt nicht getan, weil bei allen Elektrolyten der angegebene Kurvenverlauf gemeinsam auftritt, die Punkte also nicht um eine Gerade infolge von Meßungenauigkeiten streuen.

2. *Zweite Untersuchungsreihe.* Zum Vergleich der Ventilwirkung zwischen Tantal und Aluminium wurden die entsprechenden Versuche auch mit Aluminium ausgeführt. Als Elektrolyten konnten von den angeführten Lösungen der ersten Untersuchungsreihe nur zitronensaures Ammonium, Ammoniumcarbonat, -borat, -wolframat, -bichromat und -molybdat und schließlich Zitronensäure verwendet werden, da bei den anderen Lösungen Störungen durch Löslichkeit der Al_2O_3-Schicht auftraten. Ammoniumbichromat und -molybdat sowie Zitronensäure mußten im Laufe der Messungen ausscheiden, da sie Störungen hervorriefen. Es wurden auch hier wieder dieselben Diagramme der Mindestspannung über der Formierungsspannung bei den gleichen Stromdichtewerten wie vorher gezeichnet, wobei aber die Formierungsspannung Werte von 20, 30, 40, ..., 80, 100, 120, 140, 160 und 200 Volt hatte. Darüber hinaus wurden die Messungen wegen der gleichen Störungen wie bei Tantal oberhalb 120 Volt abgebrochen. In der Tabelle 2 sind als Mindestspannungswerte die einer Mittelwertskurve angegeben, die dann in gleicher Weise wie bei der Tantaluntersuchung erhalten wurde, wobei hier allerdings größere Abweichungen bei den einzelnen Elektrolyten auftraten, die aber ohne Schwierigkeiten ihre Erklärung in der größeren Löslichkeit der Ventilschicht gegenüber den Elektrolyten finden. Die Schichtdicke wurde in der Tabelle 2 mit einem Faktor von $1{,}052 \cdot 10^{-7}$ cm Schichtdicke je ein Volt Formierungsspannung berechnet und dann die Festigkeit der Al_2O_3-Schicht k_{Al} berechnet. Die beiden Mittelwertskurven für Tantal und Aluminium, deren

Werte in den Tabellen 1 und 2 aufgeführt sind, wurden in Fig. 2 zusammen gezeichnet. Der Verlauf der gestrichelten Kurve für Ta wurde schon früher erwähnt. Die Nullpunktsabweichung dieser Kurve bei sinngemäßer Verlängerung läßt sich sofort beseitigen, wenn man von allen gemessenen Mindestspannungswerten die Wasserzersetzungsspannung von etwa 2,5 Volt abzieht. Es bleibt aber dann noch der seltsam geschwungene Verlauf der Kurve, besonders die von den dünnsten Schichten an zuerst zunehmende Steilheit. Nimmt man an, daß für die Mindestspannung nicht nur, wie später gezeigt, die Elektrolyttemperatur bei der Mindestspannungsmessung, sondern auch bei der Formierung maßgebend ist, so erklären sich diese Veränderlichkeiten bis zu einer Formierungsspannung von etwa 100 Volt durch nicht immer vollkommene Kühlung des Elektrolyten bei der Formierung. Die bei Tantal von Formierungsspannungen von etwa 100 Volt und bei Aluminium von etwa 120 Volt an auftretenden Abbiegungen der Kurven nach niederen Mindestspannungen hin sind sicher durch Störungen und Löslichkeit der Schichten bedingt. Für die Nullpunktsabweichung der unterhalb von 120 Volt vollkommen gerade verlaufenden Kurve des

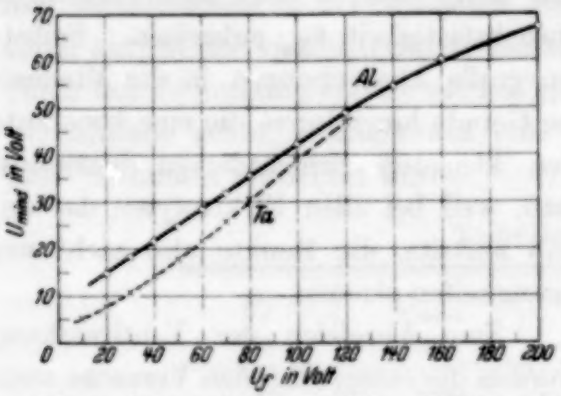


Fig. 2. Zusammenhang zwischen Mindest- und Formierungsspannung.

Tabelle 2.

U_f Volt	U_{mind} Volt	δ 10^{-7} cm	k_{Al} 10^6 Volt/cm
20	14,7	21,04	6,985
30	18,3	31,56	5,800
40	21,6	42,08	5,13
50	24,6	52,60	4,67
60	28,4	63,12	4,500
70	31,9	73,64	4,33
80	35,5	84,16	4,22
100	42,3	105,2	4,015
120	48,9	126,24	3,872
140	54,6	147,28	3,71
160	60,1	168,32	3,576
200	67,1	210,4	3,194
Betz, Luft, 2 Schichten			3,85 — 4,0
„ „ Al Anode			1,95 — 3,67
„ „ Al Kathode			1,40 — 2,10

Aluminiums fehlt allerdings jede Erklärung, besonders da diese Nullpunktsabweichung entgegengesetzt gerichtet zu der ist, die von Betz[1]) bei Durchschlägen von Al_2O_3-Schichten in Luft gefunden wurde. Auch zu Erklärungshypothesen, die z. B. an der Schichtoberfläche erforderliche elektrische Felder berücksichtigen, die die Ionen im Elektrolyt zur Ladungsabgabe an den Stromdurchflußkanälen richten, geben die vorliegenden Untersuchungen keine Grundlage.

Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Werte für die Durchschlagsfestigkeit der Oxydschichten auf Tantal und Aluminium lassen sich vergleichen mit den Durchschlagswerten, die von Just[2]) und von Betz[3]) bei Durchschlagsmessungen an formierten, sorgfältig gespülten und dann getrockneten Stäben in Luft oder Vakuum gefunden wurden. Diese Werte wurden mit den erforderlichen Erklärungen am Ende der Tabellen angegeben. Größenordnungsmäßig ergeben sich dort gleiche Festigkeitsziffern, wenn auch Abweichungen deutlich erkennbar sind.

3. Sonderstellung der Kationen Na *und* K. Es muß auffallen, daß unter der Zahl der untersuchten Elektrolyten sowohl für Tantal als auch für Aluminium als Ventilmetall sich kein Salz mit Na oder K als Kation befindet. Bei den Vorversuchen stellte sich heraus, daß bei diesen beiden Alkalikationen im Gegensatz zum Ammonium Besonderheiten auftreten. Im ersten Augenblick nach der Umschaltung von Formierungs- auf Belastungswechselspannung liegt bei Natrium- und Kaliumsalzen als Elektrolyten eine Spannungskurve in der Flußrichtung vor, die der bei den anderen Elektrolyten gefundenen durchaus ähnlich ist. Nach mehr oder minder kurzer Zeit (die Änderung vollzieht sich um so schneller, je näher die belastende Wechselspannung in ihrem Scheitelwert der Formierungsspannung kommt), ist aber die Spannung in der Flußrichtung, unter gleichzeitiger geringer Änderung der Mindestspannung wesentlich heruntergegangen. Wenn die Änderung so schnell verlaufen ist, daß man sie im Oszillographen nicht hat verfolgen können, so ist sie nachträglich direkt dadurch feststellbar, daß typischerweise bei Na und K als Kation in der Flußrichtung Strom fließt bis zu dem Augenblick, in dem die Spannung auf Null zurückgegangen ist, während bei allen anderen Elektrolyten die Durchlässigkeit der Zelle aufhört, wenn oder kurz bevor die Mindestspannung unterschritten wird. Wegen der hier also sicher auftretenden Veränderungen in unmittelbarer Nähe der Schicht oder an ihr selbst, wurden

[1]) Hans Betz, ZS. f. Phys. **82**, 644, 1933.
[2]) Gerhard Just, ebenda **82**, 119, 1933.
[3]) Hans Betz, ebenda **82**, 644, 1933.

diese Erscheinungen hier nicht weiter betrachtet und sollen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben. Meßtechnisch ist zu ihrer genauen Erfassung in erster Linie eine Stromschleife hoher Eigenfrequenz erforderlich, um das Kriterium des Endes der Durchlässigkeitsperiode einwandfrei erfassen zu können.

4. Untersuchung des Einflusses von Elektrolytkonzentration und -temperatur. Nachdem sich bei den beiden ersten Meßreihen eine weitgehende Übereinstimmung in den ganzen Erscheinungen bei allen Elektrolyten außer bei Anwesenheit von Na und K als Kationen gezeigt hatte, wurde die Abhängigkeit der Mindestspannung bei den übrigen Veränderlichen nur noch in einigen Fällen bei mehreren Elektrolyten untersucht. Schon bei Vorversuchen hatte sich herausgestellt, daß mit abnehmender Elektrolytkonzentration die Mindestspannung eine geringe Zunahme aufweist. Diese Veränderlichkeit ist aber sehr gering, die Mindestspannung steigt bei einer Verdünnung des Elektrolyten Ammoniumnitrat von $^1/_1$ normal auf etwa $^7/_{1000}$ normal noch nicht ganz um den Betrag, um den sie bei $^1/_1$ normalem Elektrolyt durch Steigerung der Stromdichte von 10 auf 150 mA/cm² anwächst. Dieser Anstieg ist, prozentual bezogen auf die Größe der Mindestspannung, von der Formierungsspannung ziemlich unabhängig, die Bestimmung dieser Veränderlichkeit wegen der geringen Veränderung recht schwierig. Aus diesem Grunde ist auf die Wiedergabe der stark streuenden Einzelmeßwerte verzichtet worden.

Die letzte Hauptveränderliche bei diesen Untersuchungen, die Abhängigkeit von der Elektrolyttemperatur wurde erst nach Abschluß aller übrigen Versuche genauer untersucht. In der unter [1]) zitierten Arbeit ist angegeben, daß dort zur Verminderung des Elektrolytwiderstandes, um einen besser ausgeprägten Knick auf der Spannungskurve am Mindestspannungspunkt zu erhalten, die Elektrolyten je nach Erfordernis erwärmt wurden, „denn die Mindestspannung scheint von der Temperatur unabhängig zu sein“[1]). Es zeigte sich aber ein Zusammenbruch der Mindestspannung auf einen Bruchteil des ursprünglichen Wertes bei einer Erhöhung der Elektrolyttemperatur von 0° C auf etwa 96° C. Diese Abhängigkeit wurde bei einem Teil der benutzten Elektrolyte in durchaus analoger Art gefunden, so daß man auch diese Veränderlichkeit als vom Elektrolyten unabhängig ansehen kann. In Tabelle 3 und Fig. 3 sind die ausgeglichenen Werte aus mehreren Versuchen mit $^1/_{10}$ normalem Ammoniumnitrat als Elektrolyt, Tantal als Ventilmetall und den Formierungsspannungen 50

[1]) Günther Schulze, Ann. d. Phys. **41**, 597, 1913.

und 100 Volt aufgeführt und die Kurven der Mindestspannung über der Elektrolyttemperatur für gleiche Stromdichten i und Formierungsspannungen U_f angegeben. Im Schaubild des Oszillographen dokumentiert sich der geringere Elektrolytwiderstand durch einen flacheren Spannungskurvenverlauf nach Erreichen der Mindestspannung, außerdem erfolgt aber der Durchbruch nach Erreichen des Mindestspannungspunktes charakteristischerweise viel plötzlicher, so daß sich dessen Phasenlage durch ausgeprägte Knicke in Strom- und Spannungskurve eindeutiger zeigt. Aus

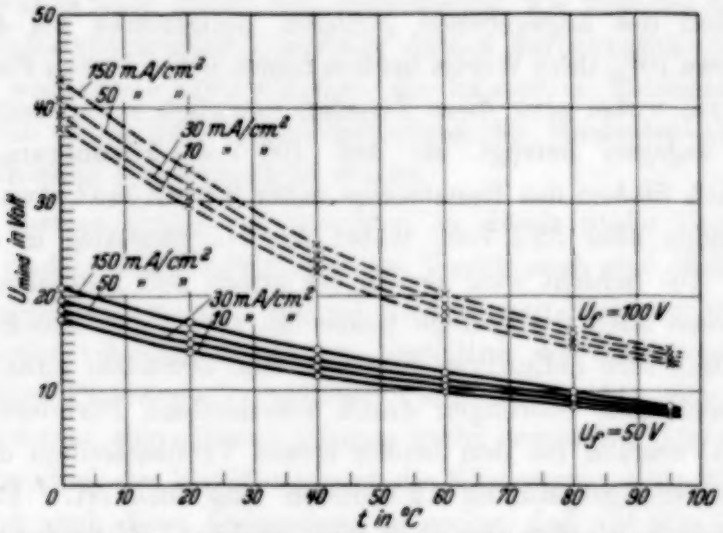


Fig. 3. Abhängigkeit der Mindestspannung von der Temperatur.

meßtechnischen Gründen wird leider die Genauigkeit der Mindestspannungsbestimmung nicht im gleichen Maße größer. Die Veränderlichkeit der Mindestspannung mit der Temperatur verläuft bei Tantal und Aluminium und auch bei der Mehrzahl der untersuchten Elektrolyten durchaus gleichartig, wenn auch bei Aluminium Störungen auftreten.

Tabelle 3.

U_f	Volt	50				100			
i	mA/cm²	10	30	50	150	10	30	50	150
t		U_{mind}							
°C		Volt							
0		17,4	18,5	19,5	20,8	37,8	39,2	40,9	43,0
20		14,0	14,9	15,9	17,2	29,7	30,4	31,7	33,4
40		11,6	12,5	13,3	14,3	22,6	23,3	24,3	25,5
60		9,9	10,4	11,1	11,9	17,7	18,4	19,2	20,3
80		8,3	8,8	9,2	9,8	14,5	15,1	15,7	16,5
95		7,4	7,6	7,9	8,3	12,8	13,2	13,7	14,3

IV. Die weniger einflußreichen Veränderlichen.

1. Abhängigkeit von der Formierungsdauer. Nach Absinken des Formierungsstromes auf etwa 0,1 mA/cm² wurde die Mindestspannung in wachsenden Zeitabständen gemessen und nach den Messungen sofort wieder auf die Formierungsspannung zurückgeschaltet. Die Versuche wurden mit Tantal bei zwei Formierungsspannungen und mit Aluminium bei einer Formierungsspannung bis zu einer Dauer von maximal 48 Stunden fortgesetzt. Bei Tantal nimmt dabei die Mindestspannung von 5 Minuten nach Erreichen des angegebenen geringen Reststromes bis 48 Stunden danach um etwa 10% ihres Wertes bei den beiden betrachteten Formierungsspannungen zu, wobei aber diese Zunahme ziemlich stetig verläuft. Bei Aluminium dagegen beträgt sie bei 100 Volt Formierungsspannung 5 Minuten nach Sinken des Reststromes unter 0,1 mA/cm² etwa 33,5 Volt, nach 48 Stunden aber 52,5 Volt, wobei der Hauptanstieg in der ersten Zeit erfolgt. Die Schicht wird also in der ersten Zeit zweifellos erheblich viel fester, wenn auch der geringe Reststrom zuerst den Anschein ergibt, als ob sie schon ihre definitiven Eigenschaften erworben habe. Um bei den Hauptmessungen Störungen durch verschiedene Formierungsdauern zu vermeiden, wurden bei den beiden ersten Versuchsreihen die Ventile für jede Formierungsspannung 12 Stunden lang formiert. Bei solchen Formierungsdauern machen nur noch sehr erhebliche Zeitunterschiede Abweichungen in den Mindestspannungswerten aus.

2. Abhängigkeit von Frequenz, Kurvenform und Größe der überlagerten Wechselspannung. Während die bis jetzt beschriebenen Versuche alle mit der Netzfrequenz von 50 Hertz ausgeführt worden waren, wurden für die Bestimmung der Frequenzabhängigkeit Ströme von Frequenzen von 100, 150, 200 und 250 Hertz erzeugt und hierbei dann gleich Oszillogramme aufgenommen. Die Messungsdurchführung mit der Vergleichsmethode erwies sich als unmöglich, weil wegen Regelschwierigkeiten ein Feststehen des Bildes auf der Oszillographenmattscheibe nicht erreicht werden konnte. Außerdem war die Genauigkeit der Bestimmung des Phasenpunktes der Mindestspannung durch die Verschleifung der Kurvenknicke durch die Eigenschwingungszahlen einiger Meßschleifen bedeutend verringert, während gleichzeitig die kapazitiven Zellenströme stark zunahmen. Aus diesen Gründen war eine genauere Festlegung der Abhängigkeit zwischen Mindestspannung und Frequenz der belastenden Wechselspannung nicht bemerkbar, es ergab sich nur aus den Oszillogrammen mit Sicherheit, daß die Frequenz auf die Mindestspannung kaum von Einfluß ist.

Zur Untersuchung des Einflusses der Kurvenform des Wechselstromes auf die Mindestspannung stand leider keine einwandfreie Erzeugungsmöglichkeit hierfür zur Verfügung. Bei den Vorversuchen zeigte sich aber in dieser Hinsicht eine Beeinflussung dadurch, daß bei einer sehr ausgedehnten Meßreihe unreproduzierbare Werte gefunden wurden, die ihre Erklärung in der außerordentlich wechselnden Kurvenform (durch Belastungsänderungen) des speisenden Institutstransformators fanden. Da aber die verschiedenen Kurvenformen nicht nach Wunsch erhalten werden konnten, war es auch unmöglich, festzustellen, wie weit die Abweichungen in der Mindestspannungsbestimmung darauf zurückzuführen waren, daß durch die wechselnde Oberwelligkeit der kapazitive Zellenstrom geändert und dadurch in die Phasenlagebestimmung des Mindestspannungspunktes eine Unsicherheit hineingebracht wurde.

Eine gewisse Ergänzung brachten an dieser Stelle Untersuchungen, bei denen in den Wechselstromkreis des Ventils noch eine Gleichspannungsquelle eingeschaltet wurde. Hierbei wird je nach Richtung und Größe der zugeschalteten Gleichspannung das Verhältnis des durchlässigen zum undurchlässigen Periodenteil verändert, und dieses läßt sich aus zwei im Schaubild direkt abgreifbaren Längen leicht ermitteln. Dabei zeigte sich, daß mit Zunahme der Flußdauer auch die Mindestspannung etwas zunimmt, jedoch sind auch diese Änderungen so gering, daß auf eine Reproduktion numerischer Ergebnisse verzichtet werden kann.

Ein geringer Einfluß der überlagerten Wechselspannung auf die Mindestspannung hatte sich schon bei Vorversuchen ergeben. Bei einer genaueren Untersuchung stellte sich auch diese Abhängigkeit als recht geringfügig heraus, gleichzeitig aber zeigte sich, daß man den Scheitelwert der belastenden Wechselspannung ziemlich erheblich über den Nennwert der Formierungsspannung steigern kann, ohne daß die zu erwartende Weiterformierung eintritt. Es bleibe einer weiteren Untersuchung vorbehalten, durch genaue Kapazitätsmessungen festzustellen, um wieviel höher der Scheitelwert einer formierenden Wechselspannung ist als die Gleichspannung, die eine genau gleiche Oxydschicht erzeugt.

Zusammenfassung. Die Mindestspannung wird von der Stromdichte wenig beeinflußt.

Mit wachsender Formierungsspannung steigt die Mindestspannung beinahe linear an.

Die aus Schichtdicke und Mindestspannung berechenbare Durchbruchsfestigkeit ist beinahe konstant. Diese wie auch alle übrigen Er-

scheinungen zeigen sich bei den Ventilmetallen Ta und Al in vollkommen übereinstimmender Weise, bei dem letzteren gelegentlich durch Störungen etwas beeinflußt.

Anion und Kation des Elektrolyten ändern die Erscheinung der elektrolytischen Ventilwirkung kaum oder gar nicht, außer bei dem Auftreten von Metallabscheidungen und bei den Kationen Na und K, die eine Sonderstellung haben.

Der Einfluß der Elektrolytkonzentration auf die Mindestspannung ist gering.

Mit wachsender Temperatur nimmt die Mindestspannung im Intervall von 0^0 C bis etwa 100^0 C auf die Hälfte bis ein Drittel ab.

Die Frequenz der belastenden Wechselspannung ist auf die Mindestspannung ohne Einfluß.

Ob eine Veränderlichkeit der Mindestspannung mit der Kurvenform der überlagerten Wechselspannung vorhanden ist, konnte nicht vollkommen sichergestellt werden, sicher ist diese Änderung nur relativ gering.

Mit der Größe der überlagerten Wechselspannung ändert sich die Mindestspannung wenig, die Erscheinungen weisen aber darauf hin, daß der Scheitelwert der belastenden Wechselspannung höher sein kann als die Formierungsspannung, ohne daß die Schicht weiter formiert wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Güntherschulze für die zahlreichen Anregungen und wertvollen Hinweise zu danken, die er mir bei Ausführung der Arbeit hat zuteil werden lassen. Ebenso möchte ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft meinen Dank für die Überlassung des Siemens-Sechsschleifen-Oszillographen aussprechen, der die Durchführung dieser Untersuchungen erst ermöglichte.

Zur Theorie der Bremsung schneller Elektronenstrahlen.

Von **Siegfried Flügge** in Frankfurt a. M.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1933.)

Es wird der Zusammenhang zwischen Energie und durchsetzter Schichtdicke für Elektronenstrahlen mit $E \gg mc^2$ aufgesucht und kurz besprochen.

Für die Bremsung schneller Elektronen durch Impulsübertragung auf die Hüll- und Kernelektronen der Atome der absorbierenden Materie erhält man für $E \gg mc^2$ nach der klassischen Bohrschen Stoßtheorie unter Anbringung der quantenmechanischen Korrekturen[1]) folgende von Heisenberg[2]) angegebene Formel

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{4\pi e^4 s L}{mc^2} B(E), \tag{1}$$

worin s das spezifische Gewicht, L die Loschmidtsche Zahl und

$$B(E) = 0{,}35 + 2{,}303\left[\frac{Z_a}{Z_a + Z_k}(4{,}876 - \operatorname{Log} Z_a) + \operatorname{Log}\frac{E}{2mc^2} + \frac{1}{2}\operatorname{Log}\frac{E}{15 \cdot mc^2}\right] \tag{2}$$

das „Bremsvermögen" ist. Hierin hat man für $E < 30\, mc^2$ den letzten Term zu streichen, der der Energieübertragung auf Kernelektronen entspricht, die in α-Teilchen gebunden sind. Z_a und Z_k sind die Anzahlen der Hüll- und Kernelektronen je Molekül der streuenden Schicht. Wir führen zur Abkürzung die Materialkonstanten ein:

$$\left.\begin{aligned} a &= 0{,}600\, s\left[-1{,}69 + 2{,}303\frac{Z_a}{Z_a + Z_k}(4{,}876 - \operatorname{Log} Z_a)\right] \\ b &= 0{,}600\, s \cdot \tfrac{3}{2} \end{aligned}\right\} \text{ für } E > 30\, mc^2,$$

$$\left.\begin{aligned} a &= 0{,}600\, s\left[-0{,}34 + 2{,}303\frac{Z_a}{Z_a + Z_k}(4{,}876 - \operatorname{Log} Z_a)\right] \\ b &= 0{,}600\, s \end{aligned}\right\} \text{ für } E < 30\, mc^2. \tag{3}$$

Setzen wir noch $E/mc^2 = \varepsilon$, so geht hiermit die Differentialgleichung (1) über in

$$\frac{d\varepsilon}{dx} = -(a + b \ln \varepsilon). \tag{4}$$

[1]) Vgl. etwa H. Bethe, Ann. d. Phys. **5**, 325, 1930; Handb. d. Phys. XXIV [1], S. 519ff., 2. Aufl., 1933.

[2]) W. Heisenberg, Ann. d. Phys. **13**, 430, 1932.

Heisenberg, der diese Formeln zuerst numerisch auf Elektronenstrahlen großer Energie angewandt hat, begnügt sich, die Reichweite ungefähr abzuschätzen, wobei ihm eine Genauigkeit von 50% genügt[1]). Zu diesem Zwecke nimmt er an, daß der Energieabfall exponentiell mit der durchlaufenen Schichtdicke erfolgt; mathematisch würde das bedeuten

$$B(\varepsilon) = \alpha \cdot \varepsilon \tag{5}$$

mit $\alpha = \text{const.}$, worin α bis auf einen konstanten Faktor die Bedeutung eines partialen Absorptionskoeffizienten hat. Wir haben in Fig. 1 die Größe $\alpha = B/\varepsilon$ für Wasser als Funktion von ε gezeichnet, so wie sie aus (2) folgt; wie man sieht, handelt es sich um eine langsam monoton veränderliche Größe, keineswegs kann von einer Konstanten die Rede sein. Bei einem Abklingen der Energie auf die Hälfte, also etwa innerhalb der Reichweite, steigt nämlich α jeweils etwa auf seinen doppelten Wert an. Die Heisenbergsche Näherung entspräche also bestenfalls der Approximation einer von 1 auf 2 anwachsenden Funktion durch ihren Mittelwert $\frac{3}{2}$, was etwa der genannten Genauigkeit von 50% im Ergebnis entsprechen dürfte.

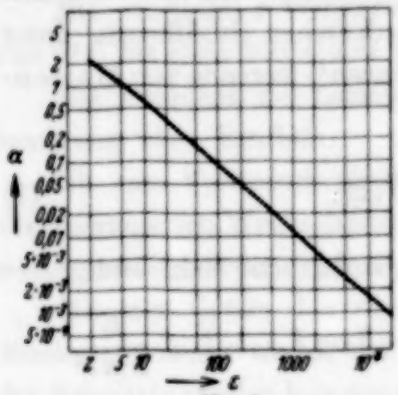


Fig. 1.
Absorptionskoeffizient α für Wasser.

Um ein genaueres Ergebnis zu erhalten, ist die strenge Integration der Differentialgleichung (4) notwendig, die sich leicht durchführen läßt und auf einen Integrallogarithmus führt[2]). Mit der Randbedingung $\varepsilon = \varepsilon_0$ (Anfangsenergie) für $x = 0$ lautet die Lösung

$$Ei\left(\frac{a}{b} + \ln \varepsilon\right) - Ei\left(\frac{a}{b} + \ln \varepsilon_0\right) = -b\, e^{a/b}\, x. \tag{6}$$

Mit Hilfe dieser Gleichung haben wir für die beiden Medien Wasser und Blei den Verlauf der Energie über die Schicht verfolgt (Fig. 2 und 3). Es zeigt sich durchaus kein exponentieller Abfall, vielmehr wird er nahezu linear bis herunter zu sehr kleinen Energien, und der Durchhang der Kurve ist um so kleiner, je größer die Anfangsenergie.

---

[1]) A. a. O., S. 435 unten.

[2]) Zur numerischen Durchrechnung wurden zum Teil die Tafeln von Jahnke-Emde benutzt, im Intervall $5 \leqq z \leqq 8$ wurde die Funktion $Ei(z)$ neu tabuliert.

Durch das etwas willkürliche Wegstreichen des letzten Gliedes in (2) an der Stelle $E = 30\,mc^2$ besitzen die Kurven dort natürlich eine Knickstelle; wie man sieht, ist sie jedoch so geringfügig, daß dies etwas überschlägliche Verfahren durchaus gerechtfertigt erscheint. In den Figuren ist der weitere Verlauf der Funktionen unter Beibehaltung dieses Gliedes zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet; man sieht, wie gering die Abweichung ist.

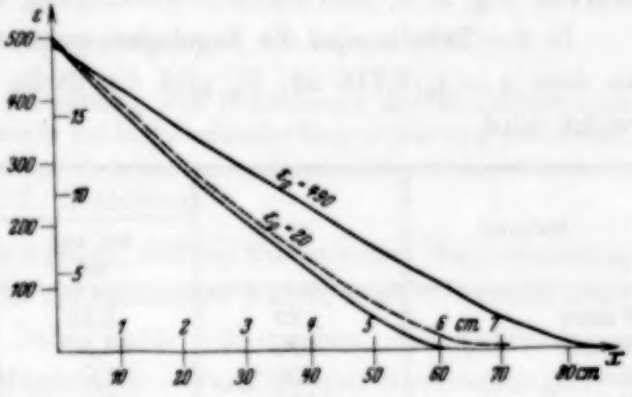


Fig. 2.
Energieabnahme eines Elektronenstrahls in Wasser.

Bei allen Kurven geht die Energie nicht asymptotisch gegen Null, sondern gegen ein endliches kleines Energieresiduum, da man wegen $Ei\,(0) = -\infty$ an der Stelle $x = 0$ noch die Energie $\varepsilon_{res} = e^{-a/b}$ hat. Dies ist selbstverständlich kein realer physikalischer Effekt, wie man aus der untenstehenden Fig. 4 sieht, die wir im wesentlichen dem Handbuchartikel von Bethe[1]) entnehmen; sie zeigt die Abhängigkeit des Bremsvermögens von $\ln \varepsilon$. Unser Ansatz (4), der einem geradlinigen Anstieg in Fig. 4 entspricht, ist eben nur für $\varepsilon \gg 1$ erfüllt. Für kleine Energien geht das wahre Bremsvermögen nicht wie in unserer Näherung schon bei einer endlichen

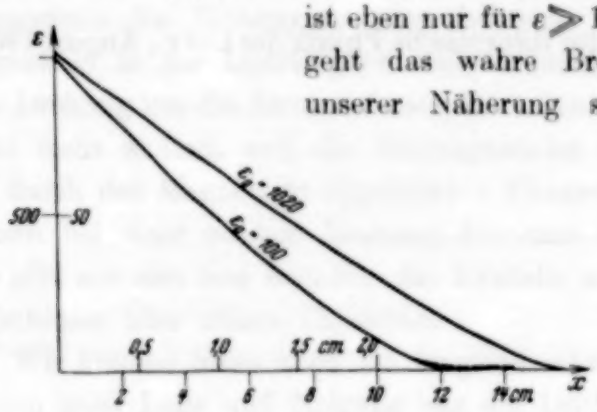


Fig. 3.
Energieabnahme eines Elektronenstrahls in Blei.

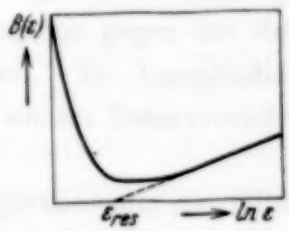


Fig. 4.
Bremsvermögen.

Energie gegen Null, sondern es durchläuft ein Minimum, um bei kleineren Energien wieder anzusteigen. In der Umgebung dieses Minimums dürfte die Kurve für eine quantitative Auswertung freilich kaum zu verwenden sein wegen der Unsicherheit im Einfluß der Kernelektronen. In

[1]) A. a. O., S. 523, Fig. 51.

den Formeln von Bethe ist dieser Einfluß auch bei größeren Energien ganz beiseite gelassen, so daß seine Reichweitenwerte für $\varepsilon \gg 1$ höher liegen als die von uns berechneten. Daß unsere Werte durchweg kleiner sind als die Heisenbergschen, erklärt sich zwanglos daraus, daß seine Exponentialkurven für $x = 0$ die gleiche Richtung haben wie unsere Kurven Fig. 2, 3, also für $x > 0$ durchweg über unseren Kurven liegen.

In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt; R ist der Ort x, an dem $\varepsilon = \varepsilon_0/2{,}718$ ist, R_0 gibt die Stelle an, wo praktisch $\varepsilon = 0$ erreicht wird.

Material	ε_0	R		R_0
		bei uns cm	Heisenberg cm	cm
Wasser	20	3,25	4,4	6,0
Wasser	490	47,5	—	82
Blei	100	1,3	1,88	2,3
Blei	1020	8,6	13	15,5

Die Hauptunsicherheit unserer Ergebnisse liegt in der etwas summarischen Abschätzung der Bindungsenergien, wie sie in Gleichung (1) eingehen; eine Änderung der numerischen Werte von a und b erscheint daher nicht ausgeschlossen, doch dürfte sich am allgemeinen Charakter der Kurven Fig. 2 und 3 kaum etwas ändern.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik der Univ., August 1933.

Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. III.

Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei longitudinaler Magnetisierung.

Von **O. Stierstadt** in Hannover.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 14. August 1933.)

Es wird, analog wie in II, die Zuordnung von Netzebenen des Bi-Gitters zum Leitfähigkeitsdiagramm des Kristalls bei longitudinaler Magnetisierung bestimmt.

1. Einleitung.

Es war in Teil II[1]) gezeigt worden, daß bei *transversaler* Magnetisierung die elektrische Leitfähigkeit ein vollkommenes Abbild vom Gitterbau eines Metallkristalls liefern kann. Dabei hatte sich ergeben, daß Extremlagen gewisser Kristallflächen zum Magnetfeld — Parallel- und Senkrechtlagen — sich auch als Extremwerte in der Leitfähigkeitskurve — als Maxima und Minima derselben — ausprägen. Die Zuordnung dieser Maxima und Minima zu bestimmten Netzebenen des Gitters konnte so erfolgen, daß sich hieraus eine Bestimmung der Form der Elementarzelle des Gitters ergab.

Für die *longitudinale* Magnetisierungsrichtung wird man, bei gleicher Kristallorientierung und unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, im allgemeinen die Gittersymmetrien bei einer Rotation des Kristalls im Magnetfeld in der Leitfähigkeit *nicht* wiederfinden. Hier wird vielmehr eine Drehung um die Stromrichtung als Achse die Leitfähigkeit des Gitters nicht mehr ändern, weil die Neigungswinkel des Feldes selbst wie auch der durch das Magnetfeld abgelenkten Elektronenbahnen gegen die Netzebenen bei einer solchen Drehung konstant bleiben. Im Longitudinalfeld gibt uns also eine Rotation des Kristalls nicht, wie im Transversalfeld, Aufschlüsse über seinen Gitterbau.

Wir können indes auch bei longitudinaler Magnetisierung die Gitterebenen nach Lage und Neigung aus der Leitfähigkeit bestimmen. Zwar nicht mehr durch *Rotation* eines Einkristalls, wie im Transversalfall. Wir müssen vielmehr jetzt Kristall*serien* untersuchen, bei welchen eine bestimmte Netzebene, deren Lage gesucht wird, vom Beginn bis zum Ende der Serie in kleinen Sprüngen ihre Lage zur gemeinsamen Stromfeldrichtung derart variiert, daß dabei die beiden Extremlagen der Ebene, die parallele und die senkrechte Stellung zum Felde, durchlaufen werden.

---

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **85**, 310, 1933, im folgenden zitiert als II.

Dann findet man, daß sich solche Speziallagen von Netzebenen wieder als Extremwerte der Leitfähigkeitskurve darstellen und daß man in gleicher Weise zu einer Vorstellung über den Bau der Elementarzelle geführt wird, wie vorher bei einer *Rotation* des Kristalls im Transversalfeld.

II. Versuchsanordnung und Kristallorientierungen.

Die Versuchsanordnung war ähnlich der in Teil I[1]) beschriebenen. Bi-Einkristallstäbe wurden in der Längsrichtung vom Strom durchflossen und in starke Magnetfelder parallel zur Stromrichtung gebracht. Dann wurde der Widerstand des Kristalls als Funktion der Feldstärke bestimmt. Dadurch erhielt man jeweils *einen* Punkt der gesuchten Leitfähigkeitskurven. Eine Bewegung des Kristalls im Felde wird hier also nicht vorgenommen.

Um die vollständige Kurve zu finden und aus ihrem Verhalten die Lage der Netzebenen des Gitters ableiten zu können, mußten Einkristallserien mit schrittweise veränderter Achsenlage des Kristalls, also verschieden orientierte Kristalle, gezüchtet werden. Es entspricht so jeder Punkt der Leitfähigkeitskurve einem einzelnen Kristallindividuum, das jeweils nur in *einer* Feldlage — longitudinal — untersucht wird.

Die zu einer vollständigen Bestimmung der Elementarzelle notwendigen Orientierungen innerhalb der Kristallserien erkennt man am besten an Hand der Fig. 4 (I, l. c.) und Fig. 6 (II, l. c.). In Fig. 6 sind jetzt Strom J und Magnetfeld H parallel zueinander und zur Stablängsachse zu denken. Man sieht dann, daß zur vollständigen Bestimmung:

1. eine Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_3$ erforderlich ist (oder $P_2^{\parallel} - P_3$, denn P_1- und P_2-Kristalle sind im Longitudinalfall äquivalent), und

2. eine Übergangsserie $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$; das ist der Übergang der die Elementarzelle charakterisierenden Pyramide in Fig. 6 aus der vorderen ($P^{\perp}$-) in die hintere ($P^{\parallel}$-)Stellung.

Gemäß Punkt 2 müßte die erste Serie eigentlich in der Unterteilung $P_1^{\parallel} - P_3$ und $P_1^{\perp} - P_3$ untersucht werden. Es hat sich aber gezeigt, daß zur Bestimmung der Gitterzelle nur *eine* dieser beiden Unterserien notwendig ist. Weil die $P_1^{\perp} - P_3$-Serie unsymmetrische Leitfähigkeitskurven gibt, die $P_1^{\parallel} - P_3$-Serie hingegen wegen ihrer Symmetrie leichter zu diskutieren ist, legen wir unseren Untersuchungen diese letztere zugrunde.

---

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933; im folgenden zitiert als I.

Wo ein Vergleich mit dem Transversalfeld notwendig oder wünschenswert erschien, wurden die Kristalle auch bei transversaler Magnetfeldrichtung untersucht und diese Leitfähigkeitskurven mit den longitudinalen verglichen.

III. Ergebnisse.

1. $P_1^{\perp} - P_3$-*Serie.* Der $P_1^{\parallel}$-Kristall ist so gewachsen, daß die kristallographische Hauptachse (111) senkrecht und zwei der Nebenspaltebenen ($11\bar{1}$ und $1\bar{1}\bar{1}$) parallel zur gemeinsamen Stromfeldrichtung orientiert sind. Denkt man sich weiter Kristalle gezüchtet, bei denen die Richtung der (111)-Achse schrittweise um eine Richtung im Raume rotiert, welche senkrecht zur Hauptachse *und* zur Stromfeldrichtung verläuft, so gewinnt man Kristalltypen der Übergangsserie $P_1^{\parallel} - P_3$. Nach 90° Drehung, wenn

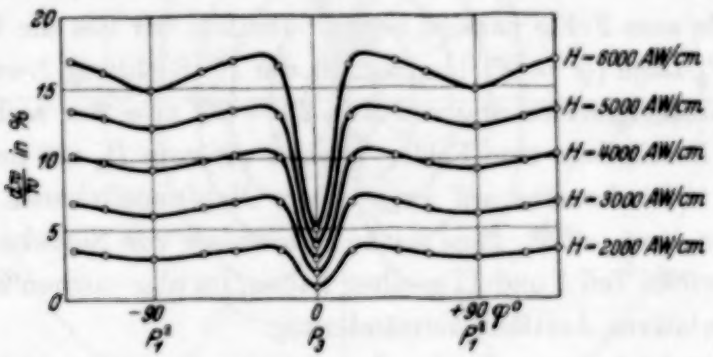


Fig. 1. Relative Widerstandsänderung der $P_1^{\parallel} - P_3$-Serie von Bi-Einkristallen bei *longitudinaler* Magnetisierung.

also die Hauptachse parallel zur Stromfeldrichtung steht, ist der Endtypus dieser Serie, der P_3-Kristall, erreicht. Das Azimut der Elementarzelle in bezug auf die Hauptachse — die $P^{\perp}$-Lage — bleibt dabei stets ungeändert. Diese Serie wollen wir zunächst untersuchen.

Fig. 1 zeigt die Leitfähigkeitskurven dieser Serie für verschiedene Feldstärken als Parameter (H = 2000 bis 6000 AW/cm). Auf der Ordinate ist die relative Widerstandsänderung in Prozenten, auf der Abszisse die jeweilige Orientierung (φ) der Kristalle aufgetragen. Dabei ist als $\varphi = 0^0$ der P_3-Typus gewählt, bei $\varphi = \pm 90^0$ der $P_1^{\parallel}$-Typus.

In der P_3-Lage, wo Feld und Strom der Hauptachse des Kristalls parallel laufen, hat die Widerstandsänderung ein absolutes Minimum. Von allen Winkelkombinationen zwischen Feld, Strom und Kristallachse besitzt diese P_3-Stellung der gemeinsamen Parallelität die geringste Widerstandsänderung, welche wir am Bi-Kristall im Magnetfeld überhaupt beobachten. Sobald aber der Winkel φ zwischen (111)-Achse und Feld nur wenig von

Null verschieden wird, steigt die Widerstandsänderung außerordentlich steil an und erreicht bereits nach etwa 25° Drehung ihr absolutes Maximum. Wir werden die Deutung dieser Maxima gleich geben.

Drehen wir die Hauptachse noch weiter, d. h. nähern wir uns mit unseren Kristalltypen der $P_1^{\parallel}$-Lage, so beginnt die Widerstandsänderung langsam wieder zu sinken. Bei $\varphi = \pm 90^0$ ist ein relatives Minimum erreicht, das genau der $P_1^{\parallel}$-Lage entspricht. Die senkrechte und parallele Lage der Hauptachse sind in den Leitfähigkeitskurven also bereits festgelegt durch die beiden bei $\varphi = 0^0$ und $\varphi = \pm 90^0$ auftretenden Minima.

Woher rühren nun die bei $\pm 23 - 25^0$ auftretenden Maxima? Wir finden ihre Zuordnung zum Gitter in analoger Weise, wie diejenige der beiden Teilmaxima in II, Fig. 7. Unsere Maxima in Fig. 1 sind dadurch bedingt, daß bei diesen φ-Werten jeweils zwei Nebenspaltebenen der Elementarzelle zum Felde parallel liegen. Denken wir uns die Elementarzelle aus der P_3-Lage ($\varphi = 0^0$) langsam in die $P_1^{\parallel}$-Richtung herausgedreht, so kommen nach einer Drehung von etwa $23 — 25^0$ zwei der sechs Nebenspaltebenen in Parallellage zum Felde. Drehen wir vom P_3 aus im umgekehrten Sinne, so trifft dasselbe auf zwei andere Nebenspaltebenen zu bei einem Winkel von etwa $— 25^0$. Eine solche Extrem*lage* von Netzebenen entspricht aber, wie wir in Teil I und II gesehen haben, im allgemeinen einem Extrem*wert* der relativen Leitfähigkeitsänderung.

Es besteht indessen in der Zuordnung von Gitter und Feldrichtung ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den Maximis der Fig. 1 und den früher beobachteten (II, Fig. 7). Während *diese* im Transversaleffekt dann auftraten, wenn Feldrichtung und die betreffenden Nebenspaltebenen extrem stark gegeneinander geneigt waren, nicht dagegen, wenn beide parallel lagen, treten in unserem Falle beim Longitudinaleffekt die Maxima gerade dann auf, wenn Feldrichtung und die betreffenden Nebenspaltebenen extrem schwach gegeneinander geneigt sind, d. h. parallel laufen, während sich bei extrem starker Neigung hier gar nichts Merkwürdiges in der Leitfähigkeitskurve zeigt. Also im Falle senkrechter Magnetisierung treten bei *Senkrechtstellung*, im Falle paralleler Magnetisierung bei *Parallelstellung* von $(11\bar{1})$- und $(1\bar{1}\bar{1})$-Ebenen zum Feld Extremwerte der Leitfähigkeit des Kristalls in Erscheinung. Offenbar hängt dieses auf den ersten Blick absonderliche Verhalten damit zusammen, daß im ersten Falle der Strom gleichzeitig senkrecht zur Hauptachse fließt, im zweiten Falle dagegen parallel dazu, zwei Fälle, die man in ihrem sonstigen Leitfähigkeitsverhalten nicht ohne weiteres miteinander vergleichen darf. Das zeigt sich auch schon darin, daß im ersten Falle die beiden Teilmaxima erst in verhältnismäßig

hohen Feldern auftreten, während sie im zweiten Falle bei longitudinaler Magnetisierung schon von kleinen Feldern an ausgeprägt vorhanden sind.

Besonders deutlich wird das Leitfähigkeitsverhalten der $P_1^{\parallel} - P_3$-Serie bei schrittweiser Rotation der Hauptachse im Kristall an der Polardarstellung, Fig. 2, in welcher der Polarwinkel φ den Rotationswinkel der

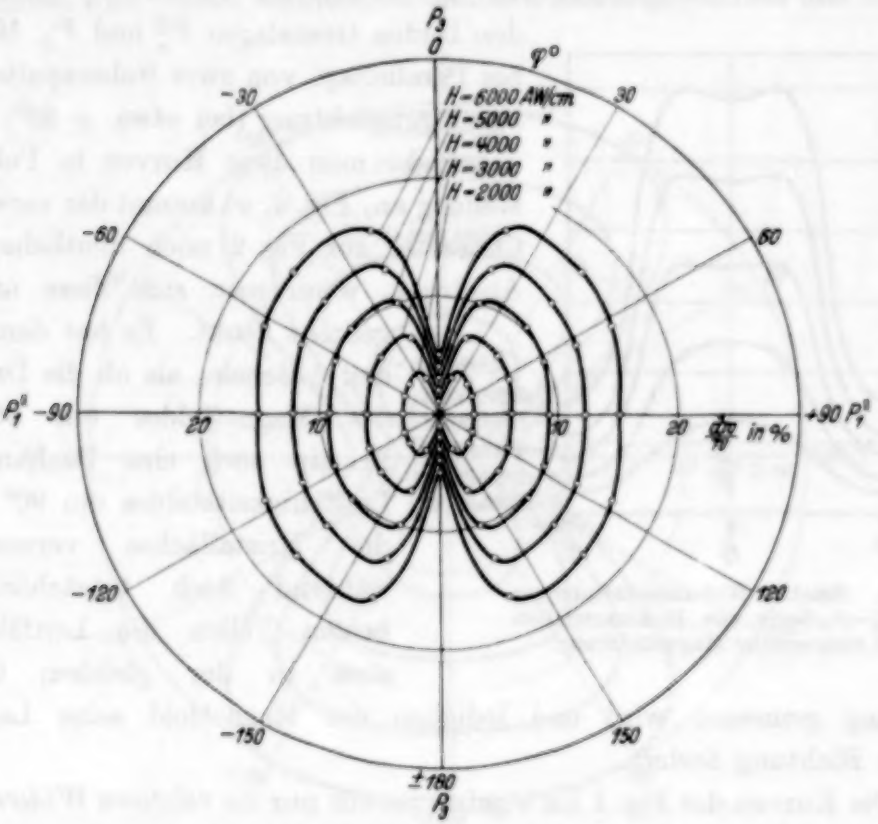


Fig. 2. Polardiagramm der relativen Widerstandsänderung von $P_1^{\parallel} - P_3$-Bi-Einkristallen bei *longitudinaler* Magnetisierung.

Hauptachse im Kristall darstellt und der Radiusvektor die relative Widerstandsänderung im Magnetfeld. Charakteristisch sind die scharf ausgeprägten Minima in der P_3-Stellung und die Maxima, welche der Parallellage von Nebenspaltebenen zum Felde entsprechen.

Magnetisiert man diese $P_1^{\parallel} - P_3$-Serie nicht parallel, sondern senkrecht zum Strom, also auch senkrecht zu der Ebene, in welcher sich die Hauptachse beim Übergang $P_1^{\parallel} - P_3$ bewegt, so wird das Widerstandsverhalten ein auf den ersten Blick völlig anderes. Fig. 3 zeigt das der Fig. 1 genau entsprechende Diagramm, lediglich für transversale Magnetisierungsrichtung. Von der tiefen Einschnürung in der P_3-Stellung ist keine Rede mehr. In schwächeren Feldern (bis zu $H = 4000$ AW/cm) ist diese Stellung

sogar durch ein Maximum charakterisiert. Genau wie bei der Rotation des $P_1^{\perp}$-Kristalls im Transversalfeld (vgl. II, Fig. 7) beginnt auch hier die Aufspaltung in zwei Nebenmaxima erst bei höheren Feldstärken, während sie bei longitudinaler Magnetisierung (Fig. 1) schon gleich einsetzt. In hohen Feldern (z. B. für $H = 6000$ AW/cm) zeigen diese Kurven dann wieder ein zur Längsmagnetisierung verwandtes Verhalten: Minima in den beiden Grenzlagen $P_1^{\parallel}$ und P_3, Maxima bei Parallellage von zwei Nebenspaltebenen zur Stromrichtung (bei etwa $\pm 25^0$).

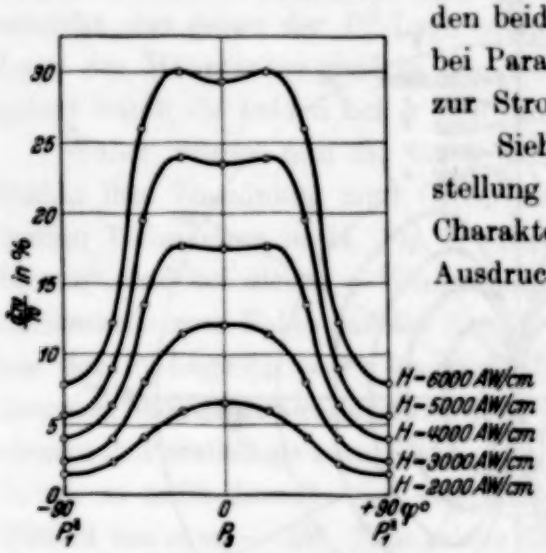


Fig. 3. Relative Widerstandsänderung der $P_1^{\parallel}-P_3$-Serie von Bi-Einkristallen bei *transversaler* Magnetisierung.

Sieht man diese Kurven in Polardarstellung an, Fig. 4, so kommt der verwandte Charakter zur Fig. 2 noch deutlicher zum Ausdruck, wenn man sich diese um 90^0 gedreht denkt. Es hat dann fast den Anschein, als ob die Drehung des Magnetfeldes um 90^0 im Prinzip auch eine Drehung des Leitfähigkeitsbildes um 90^0 gegen die Kristallachse verursachte, während doch tatsächlich in beiden Fällen die Leitfähigkeit stets in der gleichen Gitterrichtung gemessen wird und lediglich das Magnetfeld seine Lage zu dieser Richtung ändert.

Die Kurven der Fig. 1 bis 4 geben jeweils nur die *relativen Widerstandsänderungen* an, nicht die Widerstände selbst. Bei der *Rotation* eines Kristalls im Magnetfeld (Teil I und II) gab die Kurve der relativen Widerstandsänderung immer gleichzeitig ein Bild vom Verhalten des Widerstandes selbst. Denn da der Widerstand hierbei stets zwischen den gleichen zwei Punkten am Kristall gemessen wurde, so änderte er sich natürlich für alle Punkte einer Kurve bei der Rotation *ohne* Magnetfeld nicht. Das ist im vorliegenden Falle anders. Bei der $P_1^{\parallel} - P_3$-Serie messen wir zunächst senkrecht zur kristallographischen Hauptachse (P_1-Stellung) und zum Schluß parallel zu ihr (P_3-Stellung). Für diesen Übergang bleibt aber die Leitfähigkeit des Kristalls auch *ohne* Magnetfeld *nicht* konstant. Es beträgt vielmehr die Leitfähigkeitsanisotropie für diese beiden Fälle am sehr reinen und gut ausgebildeten Kristall etwa 1,27 und variiert beim Übergang vom einen zum anderen Grenzfall nach einem $\cos^2$-Gesetz. Um die tatsächliche *Widerstands*kurve im Magnetfeld zu finden, hätten wir also über

dieser $\cos^2$-Funktion die zu jedem Punkt gehörige relative Widerstandsänderung aufzutragen. Die so erhaltene Kurve kann einen ganz anderen Charakter besitzen als die hier wiedergegebenen Kurven der relativen Widerstandsänderung. Sie wird insbesondere von Wichtigkeit, wenn man die Widerstands- oder Leitfähigkeits*fläche* eines Kristalls im Magnetfeld bestimmen will. Diese Leitfähigkeitsflächen haben gegenüber den Flächen

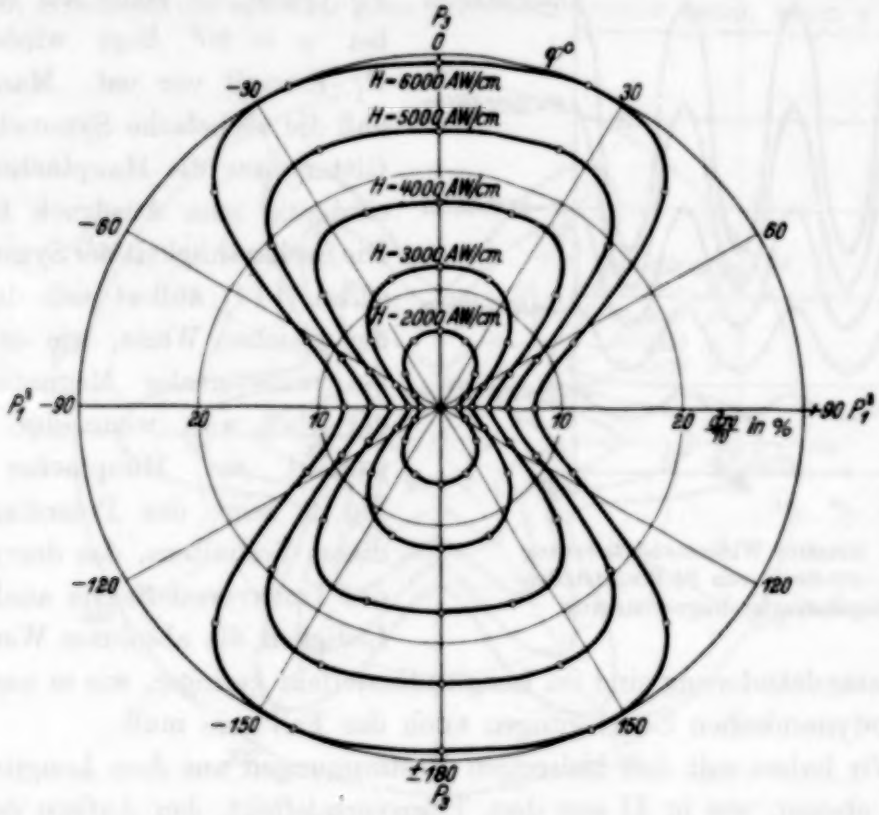


Fig. 4. Polardiagramm der relativen Widerstandsänderung von $P_1^{\parallel}-P_3$-Bi-Einkristallen bei *transversaler* Magnetisierung.

im feldfreien Raume einen außerordentlich komplizierten Charakter. Es wird in Kürze über solche Kristalleitfähigkeitsflächen an dieser Stelle berichtet werden.

2. $P_1^{\perp}-P_1^{\parallel}$*-Serie.* In dieser Serie bleibt die kristallographische Hauptachse stets in der gleichen Lage im Kristall und zwar senkrecht zu Strom und Feld (vgl. II, Fig. 6). Lediglich die Elementarzelle kommt dabei in Stellungen verschiedener Azimute in bezug auf die Hauptachse. Es sind also für die Untersuchung dieser Serie Kristalle zu züchten, deren Orientierungen eine Übergangsreihe bilden zwischen der vorderen ($P_1^{\perp}$-) und der hinteren ($P_1^{\parallel}$-)Stellung der die Elementarzelle charakterisierenden

Pyramide in II, Fig. 6. Somit werden im Longitudinalfalle Strom und Feld bei dieser Serie parallel oder senkrecht zu gewissen Nebenspaltebenen liegen und auch alle Zwischenlagen zu diesen Nebenspaltebenen erreichen.

Fig. 5 zeigt die relative Widerstandsänderung dieser $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Serie für longitudinales Magnetfeld. Bei $\varphi = 0^0$ ist mit dem $P_1^{\perp}$-Typus begonnen, bei $\varphi = 30^0$ ist der $P_1^{\parallel}$-Typus das erste Mal erreicht, bei $\varphi = 60^0$ liegt wieder ein $P_1^{\perp}$-Kristall vor usf. Man sieht, daß die sechsfache Symmetrie des Gitters um die Hauptachse ganz eindeutig zum Ausdruck kommt. Die Sechszähligkeit der Symmetrieachse (111) äußert sich dabei in der gleichen Weise, wie es in II bei transversaler Magnetisierung der Fall war, wenn der Strom parallel zur Hauptachse floß. Fig. 6 zeigt das Polardiagramm dieses Verhaltens, das demjenigen des Transversaleffektes analog ist. Lediglich die absoluten Werte der Widerstandsänderung sind im Longitudinaleffekt geringer, wie es nach rein elektrodynamischen Überlegungen auch der Fall sein muß.

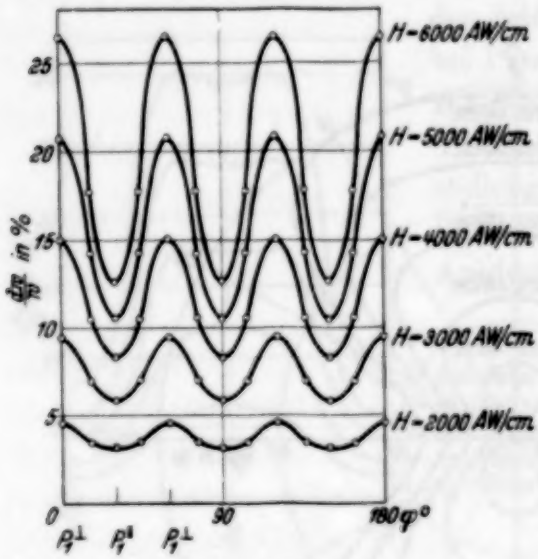


Fig. 5. Relative Widerstandsänderung der $P_1^{\perp}-P_1^{\parallel}$-Serie von Bi-Einkristallen bei *longitudinaler* Magnetisierung.

Wir haben mit den bisherigen Bestimmungen aus dem Longitudinaleffekt ebenso, wie in II aus dem Transversaleffekt, den Aufbau der Elementarzelle ermittelt, Zahl, Lage und gegenseitige Neigung der die Zelle begrenzenden Netzebenen, d. h. wir haben durch rein elektrische Messungen die Einordnung des Bi-Gitters in ein bestimmtes Kristallsystem und eine bestimmte Symmetrieklasse erreicht. Es erübrigt sich, noch zu zeigen, daß zu einer solchen Bestimmung ganz allgemein jede unter irgendeinem Winkel gegen den Kristall gerichtete Magnetfeldrichtung geeignet ist. Die magnetische Beeinflußbarkeit der Elektronenleitfähigkeit und die durch das Magnetfeld hervorgerufene *Existenz* von Elektronenbahn*ebenen* mit variablem Neigungswinkel gegen die Gitterebenen des Kristalls sind die Merkmale dieses Verfahrens, das — bisher als einziges neben dem Röntgenverfahren — gestattet, die Orientierung eines Metallkristalls bezüglich aller Achsen zu ermitteln, ohne denselben dabei irgendwie zu verletzen oder mechanisch zu beanspruchen.

Es ist beim Bi besonders bemerkenswert, daß die Sechszähligkeit der kristallographischen Hauptachse hier elektrisch meßbar wird. Ohne Magnetfeld zeigt diese Achse eine völlig kreissymmetrische Leitfähigkeitsverteilung, mit Feld hingegen die Sechszähligkeit, wie sie in den Fig. 5 und 6 zum Ausdruck kommt.

Diese Sechszähligkeit tritt nicht nur in der hier und in II angegebenen Weise in Erscheinung, sondern ganz allgemein immer dann, wenn sich bei

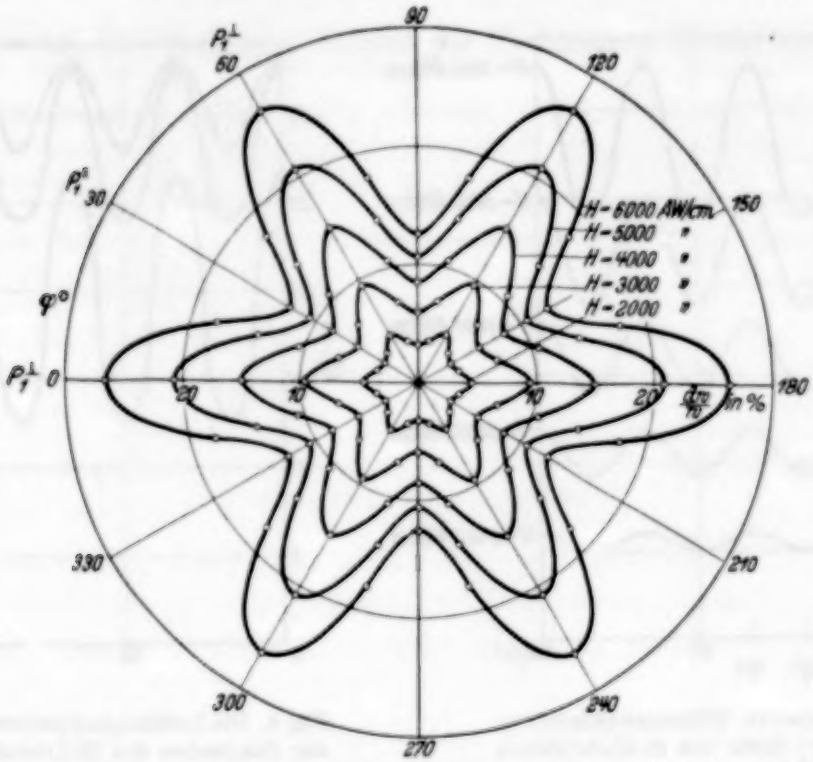


Fig. 6. Polardiagramm der relativen Widerstandsänderung von $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Bi-Einkristallen bei *longitudinaler* Magnetisierung.

der Drehung der Elementarzelle um die Hauptachse der Neigungswinkel zwischen Magnetfeld und den Nebenspaltebenen ändert. Das ist der Fall:

1. In der P_3-Lage bei *transversaler* Magnetisierung (vgl. II, Fig. 13 und 15). Bei *longitudinaler* Magnetisierung hingegen ändern sich in diesen Lagen die Winkel zwischen Feld und Gitterebenen *nicht*, man erhält daher keine Leitfähigkeitsschwankung.

2. In der P_1-Lage bei *longitudinaler* Magnetisierung; das sind die in den Fig. 5 und 6 dargestellten Kurven.

3. In der P_1-Lage bei *transversaler* Magnetisierung. Diese Kurven sind für verschiedene Feldstärken in Fig. 7 dargestellt. Sie geben gegen-

über der Fig. 5 nichts wesentlich Neues. Es geht aus diesen Kurven, wie man auch das Magnetfeld legt, mit aller Deutlichkeit hervor, daß *die Hauptachse des Kristalls elektrisch nicht als Kreissymmetrieachse zu gelten hat*, wie man bisher annahm, *sondern eine Anisotropie besitzt.*

In Fig. 8 sind diese Leitfähigkeitsanisotropien in der Ebene senkrecht zur Hauptachse vergleichsweise für die drei oben genannten Fälle — P_1 (long.), P_1 (transv.) und P_3 (transv.) — im Felde von $H = 6000$ AW/cm

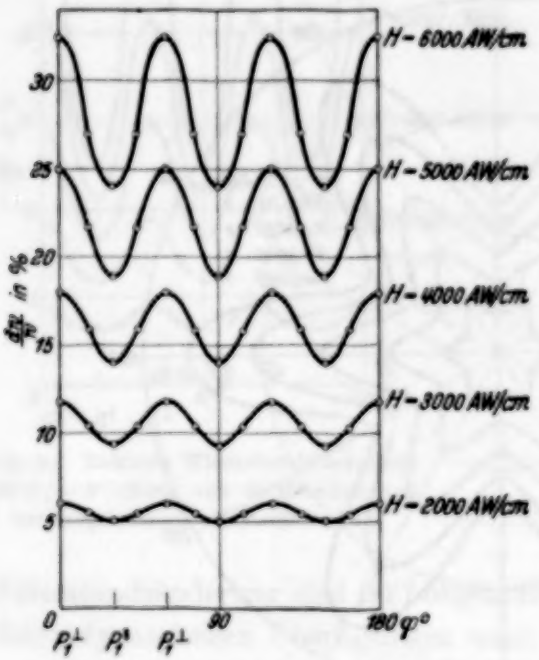


Fig. 7. Relative Widerstandsänderung der $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$-Serie von Bi-Einkristallen bei *transversaler* Magnetisierung.

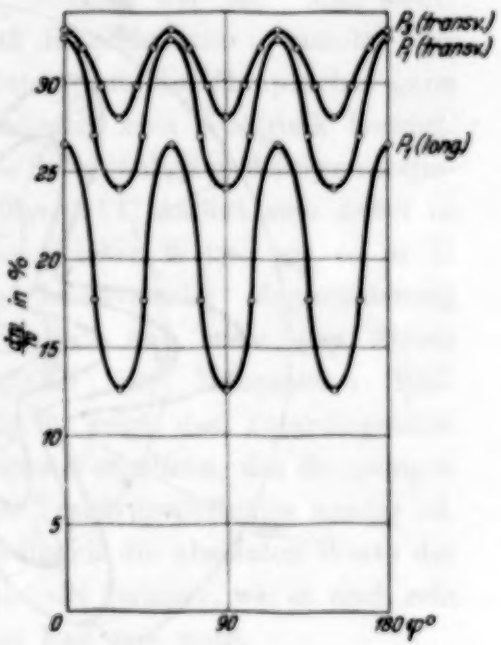


Fig. 8. Die Leitfähigkeitsanisotropie der Hauptachse des Bi-Kristalls im Magnetfeld.

wiedergegeben. Die Stärke der Schwankung selbst ist beim Longitudinaleffekt (P_1 long.) erheblich größer als bei den Transversaleffekten, obwohl die Widerstandserhöhung an sich geringer ist.

Über die elektrischen Anisotropien des Bi-Kristalls und ihre Beeinflußbarkeit durch magnetische Felder wird an dieser Stelle in Kürze gesondert berichtet werden.

IV. Zusammenfassung.

Wie beim Transversaleffekt (II), so zeigt sich auch hier bei longitudinalem Feld, daß unter dem Einfluß eines Magnetfeldes sich der Bau eines Metallkristallgitters in seinen Einzelheiten deutlich in der elektrischen

Leitfähigkeit ausprägt, was ohne äußeres Feld nicht der Fall ist. Man kann auf diese Weise Bau und Zuordnung der Gitterelementarzelle zu einem bestimmten Kristallsystem durch einfache Leitfähigkeitsmessungen ermitteln.

Den Herren Prof. Dr. J. Precht und Prof. Dr. E. Fues, Hannover, bin ich für die Durchsicht dieser Arbeit und für manche anregende Diskussion zu großem Dank verpflichtet.

Hannover, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium des Wernerwerkes der Siemens & Halske A.-G.)

Über den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls ferromagnetischer Stoffe.

(Zur Deutung des Elinvars.)

Von **M. Kersten** in Berlin-Siemensstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1933.)

Der „ΔE-Effekt", die Zunahme des Elastizitätsmoduls durch Magnetisierung, wird auf Grund einer von R. Becker gegebenen Deutung aus der Eigenspannungsgröße σ_i und aus der Magnetostriktion berechnet für Ferromagnetika mit angenähert isotroper Sättigungsmagnetostriktion. Anschließend wird eine Beziehung für den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls abgeleitet, aus der sich ergibt, daß dieser Koeffizient bei ferromagnetischen Stoffen für eine bestimmte Eigenspannungsgröße σ_i verschwinden muß. Daraus folgt eine Erklärung der bekannten Tatsache, daß der Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls gewisser ferromagnetischer Legierungen, der „Elinvare", durch Änderung des Verformungsgrades beliebig klein gemacht werden kann. Die Unstetigkeit des Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls bei der Curietemperatur läßt sich wenigstens teilweise auf das Verschwinden der Magnetostriktion zurückführen.

Die „Elinvare" sind ferromagnetische Legierungen, deren Elastizitätsmodul (EM.) bei Zimmertemperatur nahezu unabhängig von Temperaturänderungen ist. Derartige Legierungen werden für mechanische Frequenznormale als Träger der Elastizität verwendet, um Eigenfrequenzen mit geringem Temperaturgang zu erhalten. Wie experimentelle Untersuchungen[1]) gezeigt haben, eignen sich als Elinvare vorwiegend Eisen—Nickel-Legierungen mit 30 bis 40% Nickelgehalt und geringen Zusätzen anderer Stoffe.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Temperaturkonstanz des EM. der Elinvare erklärt werden kann mit Hilfe der neueren Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen Magnetisierung, Magnetostriktion und Eigenspannungen.

1. Berechnung des „ΔE-Effektes". Um einen Ansatz für den Temperaturkoeffizienten des EM. zu gewinnen, soll zunächst die Abhängigkeit

---

[1]) C. E. Guillaume, Arch. sc. phys. et nat. **2**, 413, 1920; G. H. Keulegan u. M. R. Houseman, Bur. of Stand. Journ. of Res. **10**, 289, 1933; R. Straumann, Die Heraeus-Vakuumschmelze 1923/1933, vgl. Alberti, Hanau 1933, S. 408; dort weitere Literaturangaben.

des EM. von den Eigenspannungen und von der Magnetostriktion näher betrachtet werden.

Es ist bekannt, daß der EM. ferromagnetischer Stoffe bei magnetischer Sättigung höher ist als im entmagnetisierten Zustand[1]). Giebe und Blechschmidt haben beobachtet, daß dieser „ΔE-Effekt" bei hart gezogenem Nickel wesentlich kleiner ist (1,2%) als bei weich geglühtem Nickel (17%)[2]). Eine Deutung des ΔE-Effektes und dieser an Nickel gefundenen Abhängigkeit von der Vorbehandlung hat R. Becker gegeben[3]). Auf Grund der Überlegungen Beckers habe ich eine quantitative Berechnung des ΔE-Effektes durchgeführt. Das Ergebnis wurde bereits mitgeteilt[3]). Die Rechnung soll hier nachgetragen werden, da sie die Grundlage für die weiteren Betrachtungen über den Temperaturkoeffizienten des EM. bildet.

Der EM. ergibt sich aus der Dehnung $\varepsilon = \Delta l/l$, die ein Stab von der Länge l beim Anlegen einer Zugspannung σ erleidet. Wir definieren hier den EM. durch

$$E = \frac{1}{\left(\frac{d\varepsilon}{d\sigma}\right)_{\sigma=0}} = \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}, \tag{1}$$

also durch die Anfangsneigung der $\sigma - \varepsilon$-Kurve. Bei hinreichend kleinen Dehnungen gilt auch $E = \sigma/\varepsilon$. Wir werden jedoch feststellen, daß σ/ε für größere elastische Dehnungen von deren Größe abhängt.

Die Dehnung ε eines Ferromagnetikums setzt sich nun nach R. Becker[4]) zusammen aus der „normalen" Dehnung ε_0 und einer zusätzlichen Dehnung ε_m, die von der Magnetostriktion herrührt:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_m. \tag{2}$$

Wird nämlich ein Ferromagnetikum einem Zug ausgesetzt, so ändert sich in den magnetischen Elementarbereichen die Richtung der spontanen Magnetisierung. Eine Richtungsänderung der spontanen Magnetisierung ist im allgemeinen mit einer magnetostriktiven Dehnung in einer vorgegebenen Richtung, z. B. der Zugrichtung, verknüpft. Dieser Mechanismus wirkt unabhängig vom Vorzeichen der Magnetostriktion und vom Vorzeichen der angelegten Spannung stets so, daß eine zur normalen Dehnung ε_0 *zusätzliche* Dehnung ε_m eintritt.

---

[1]) Z. B. K. Honda, S. Shimizu, S. Kusakabe, Phil. Mag. **4**, 459, 1902.
[2]) E. Giebe u. E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **11**, 905, 1931.
[3]) R. Becker, Phys. ZS. **33**, 911, 1932; vgl. auch N. Akulov u. E. Kondorsky, ZS. f. Phys. **78**, 801, 1932.
[4]) R. Becker, l. c.

Legt man nun ein hinreichend starkes magnetisches Feld an, so wird die spontane Magnetisierung aller Elementarbereiche in der Feldrichtung festgehalten und ändert ihre Richtung auch nicht beim Anlegen von Zug- oder Druckkräften. Infolgedessen entsteht bei magnetischer Sättigung keine magnetostriktive Dehnung ε_m, d. h. der EM. E_0 bei magnetischer Sättigung ist um einen Betrag ΔE größer als der EM. E im entmagnetisierten Zustand[1]).

Aus (1) und (2) ergibt sich mit $(\mathrm{d}\varepsilon_0/\mathrm{d}\sigma)_{\sigma=0} = 1/E_0$

$$\frac{\Delta E}{E_0} = E_0\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon_m}{\mathrm{d}\sigma}\right)_{\sigma=0}, \quad \text{falls} \quad \frac{\Delta E}{E_0} \ll 1. \tag{3}$$

Zur Berechnung der Größe $(\mathrm{d}\varepsilon_m/\mathrm{d}\sigma)_{\sigma=0}$ aus der Magnetostriktion und aus der mittleren Eigenspannung σ_i benutzen wir unmittelbar die Ergebnisse der früher mitgeteilten Rechnung über die Änderung der Remanenz bei Zugbelastung[2]) und übernehmen auch die Voraussetzungen und Vereinfachungen dieser Rechnung. Insbesondere beschränken wir uns also auch hier auf solche Ferromagnetika, deren Sättigungsmagnetostriktion λ_∞ angenähert isotrop ist, wie z. B. bei Nickel.

Wir betrachten in üblicher Weise zunächst einen durch Eigenspannungen homogen verspannten Teilbereich bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes. Der Winkel ϑ gebe die Richtung der spontanen Magnetisierung an, bezogen auf die Richtung der von außen angelegten Zugspannung. Die Magnetostriktion eines solchen homogen magnetisierten Bereiches kann dargestellt werden — ähnlich wie in I, S. 725 die Dehnung ε_i — durch ein Dehnungsellipsoid $\lambda = {}^3/_2\,\lambda_\infty \cdot \cos^2\varphi$, wobei ${}^3/_2\,\lambda_\infty$ entsprechend ε_i die Differenz der Längsdehnung und der Querdehnung[3]) und φ die Abweichung von der Richtung der Magnetisierung bedeuten. Wird die Magnetisierungsrichtung ϑ wie in I durch Anlegen einer Zugspannung $\mathrm{d}\sigma$ um φ_0 geändert, so entsteht daher in der Richtung dieser Zugspannung die magnetostriktive Dehnung

$$\mathrm{d}\varepsilon_m = \frac{3}{2}\lambda_\infty\left(\frac{\partial}{\partial\sigma}\cos^2(\vartheta+\varphi_0)\right)_{\sigma=0}\mathrm{d}\sigma. \tag{4}$$

Aus (4) folgt

$$\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon_m}{\mathrm{d}\sigma}\right)_{\sigma=0} = -\frac{3}{2}\lambda_\infty \sin 2\vartheta\left(\frac{\partial\varphi_0}{\partial\sigma}\right)_{\sigma=0}$$

und nach I (S. 725/726) und (3)

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx E_0\left(\frac{\mathrm{d}\varepsilon_m}{\mathrm{d}\sigma}\right)_{\sigma=0} = \frac{3}{4}\lambda_\infty\frac{E_0}{\sigma_i}\sin^2 2\vartheta \tag{5}$$

[1]) R. Becker, l. c.
[2]) M. Kersten, ZS. f. Phys. **82**, 723, 1933; im folgenden mit I bezeichnet.
[3]) R. Becker u. M. Kersten, ZS. f. Phys. **64**, 666, 1930.

für einen einzelnen homogenen Spannungsbereich. Durch Mittelung über das gesamte Ferromagnetikum ergibt sich bei Annahme quasiisotroper Verteilung der Eigenspannungen

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx \frac{2}{5} E_0 \lambda_\infty \overline{1/\sigma_i},$$

oder falls $\overline{1/\sigma_i} \approx 1/\bar{\sigma}_i$ angenommen werden darf, was erfahrungsgemäß oft zulässig ist,

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx \frac{2}{5} \lambda_\infty \frac{E_0}{\sigma_i} \quad \text{mit} \quad \sigma_i = \overline{\sigma_1 - \tfrac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3)}\,^{1}), \tag{6}$$

d. h. die Zunahme des Elastizitätsmoduls durch Magnetisierung ist der Magnetostriktion λ_∞ direkt, den Eigenspannungen umgekehrt proportional. Es gilt stets $\lambda_\infty/\sigma_i > 0$[1]), also auch $\Delta E > 0$.

Falls $\Delta E/E_0$ nicht $\ll 1$, erhalten wir statt (6)

$$\frac{\Delta E}{E_0} \approx 1 - \frac{1}{1 + \frac{2}{5} \lambda_\infty \frac{E_0}{\sigma_i}}. \tag{6a}$$

R. Becker hat bereits darauf hingewiesen, daß (6) die von Giebe und Blechschmidt an Nickel beobachteten Größen $\Delta E/E_0$ in guter Annäherung liefert, wenn für σ_i der aus magnetischen Messungen bestimmte Wert eingesetzt wird. Für weich geglühtes Nickel mit $\sigma_i \approx -1$ kg/mm², $E_0 = 22000$ kg/mm², $\lambda_\infty = -3{,}6 \cdot 10^{-5}$ ergibt (6a) z. B. $\Delta E/E_0 = 24\%$, während Giebe und Blechschmidt 17% fanden. An einem hart gezogenen Nickelstab wurde beobachtet $\Delta E/E_0 = 1{,}2\%$. Dieser Wert würde nach (6) einer Eigenspannungsgröße $\sigma_i = -25$ kg/mm² entsprechen; aus der Anfangspermeabilität $\mu_0 \approx 10$ von hartgezogenem Nickel erhält man $\sigma_i = -20$ kg/mm². Neuerdings hat auch O. v. Auwers die Beziehung (6) an mehreren Stäben aus Nickel und aus Permalloy (78,5 Ni, 21,5 Fe) bestätigt[2]).

Die Gleichung (6) erklärt ferner die bekannte Tatsache, daß der EM. ferromagnetischer Stoffe mit dem Grade der Kaltverformung ansteigt[3]). Wenn man auf Grund der Versuchsergebnisse annimmt, daß E_0 nahezu unabhängig von der Kaltbearbeitung ist, so wächst der EM.

$$E = E_0 - \Delta E \approx E_0 \left(1 - \frac{2}{5} \lambda_\infty \frac{E_0}{\sigma_i}\right) \tag{7}$$

---

[1]) Vgl. I, Gleichung (6).
[2]) O. v. Auwers, Ann. d. Phys. **17**, 105, 1933.
[3]) Vgl. z. B. E. Giebe u. E. Blechschmidt, l. c.

mit σ_i, also mit dem Grad der Verformung, und erreicht bei magnetischer Sättigung für weiches und für hartes Material den gleichen Betrag E_0.

2. Bemerkungen über die Spannungs-Dehnungskurve. Der magnetostriktive Dehnungsanteil ε_m erreicht mit wachsendem Zug oder Druck einen Sättigungswert ε_{m_∞}, wenn die Ausrichtung der spontanen Magnetisierung infolge der aufgedrückten Spannung beendet ist[1]). Bei ferro-

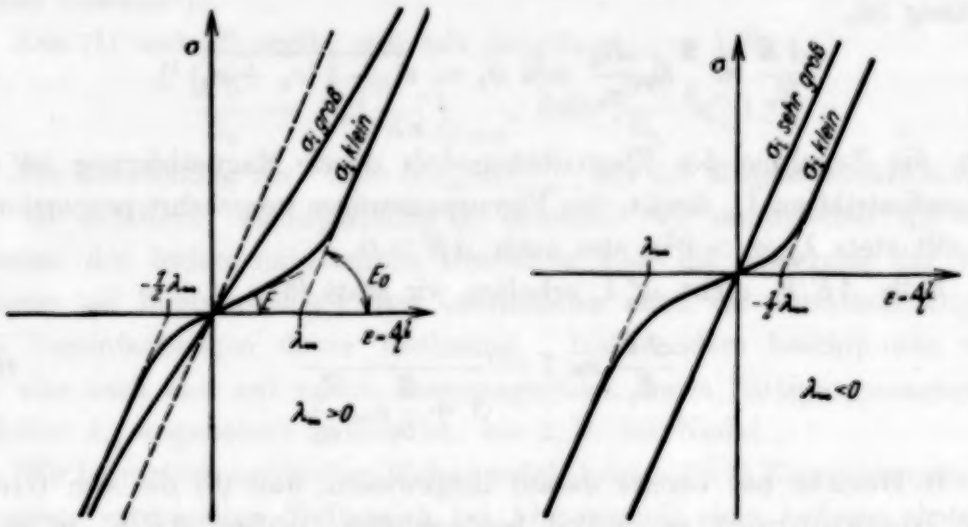


Fig. 1. Spannungs-Dehnungskurve eines Ferromagnetikums mit angenähert isotroper Sättigungsmagnetostriktion λ_∞, nach der Theorie von R. Becker.

a) für $\lambda_\infty > 0$, b) für $\lambda_\infty < 0$. ($\sigma > 0$ Zug, $\sigma < 0$ Druck).

σ_i = mittlerer Eigenspannungsbetrag.

magnetischen Materialien, die den hier vorangestellten Voraussetzungen genügen, müßte man entsprechend dem von Becker behandelten Beispiel von Nickel unter Zug allgemein erwarten:

Fall 1. Ausrichtung der Magnetisierung in Richtung des Zuges oder Druckes σ, d. h. für $\sigma \cdot \lambda_\infty > 0$:

$$\varepsilon_{m_\infty} = \lambda_\infty \text{ (z. B. Nickel unter Druck).} \tag{8a}$$

Fall 2. Ausrichtung quer zum Zug oder Druck σ, d. h. für $\sigma \cdot \lambda_\infty < 0$:

$$\varepsilon_{m_\infty} = -\tfrac{1}{2}\lambda_\infty \text{ (z. B. Nickel unter Zug).} \tag{8b}$$

Diese Sättigungswerte dürften allerdings nur dann beobachtbar sein, wenn die Elastizitätsgrenze des Materials so hoch liegt, daß σ wesentlich größer als σ_i gemacht werden kann. In diesem Falle ergeben sich die in Fig. 1 schematisch gezeichneten Spannungsdehnungskurven. Der durch

[1]) R. Becker u. M. Kersten, l. c.; W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **69**, 296, 1931.

$E' = \sigma/\varepsilon$ definierte Elastizitätsmodul nimmt mit der Dehnungsamplitude zu und stimmt nur bei sehr kleinen Amplituden ($\varepsilon \ll \sigma_i/E$) mit der dieser Arbeit zugrundegelegten Definition (1) überein. Der ΔE-Effekt müßte entsprechend mit steigender Dehnungsamplitude abnehmen und nur bei sehr kleinen Amplituden den durch (6) gegebenen Wert erreichen[1]).

3. Der Temperaturkoeffizient des EM. Der Temperaturkoeffizient $\eta = \frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial T}$ läßt sich unmittelbar aus (7) ableiten. Wenn wir näherungsweise $\Delta E \ll E_0$, $E \approx E_0$ setzen und im hier betrachteten Temperaturbereich $\partial\sigma_i/\partial T = 0$ annehmen, ergibt (7) mit $\eta_0 = \frac{1}{E_0}\frac{\partial E_0}{\partial T}$

$$\eta \approx \eta_0 - \frac{2}{5}\frac{E_0}{\sigma_i}\left(\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} + 2\lambda_\infty \eta_0\right). \tag{9}$$

η_0 ist der Temperaturkoeffizient des EM. bei magnetischer Sättigung oder auch angenähert der des stark verformten Materials, denn für sehr große Eigenspannungen σ_i wird nach (9) $\eta \approx \eta_0$.

η_0 ist im allgemeinen negativ, da der EM. E_0 bei steigender Temperatur monoton bis zum Schmelzpunkt absinkt. Auch das zweite Glied auf der rechten Seite von (9) ist — abgesehen vom Minusvorzeichen — sicher negativ, wenn $\partial|\lambda_\infty|/\partial T$ negativ ist, denn σ_i hat stets das gleiche Vorzeichen wie λ_∞[2]). Da die Magnetostriktion λ_∞ bei der Curietemperatur verschwindet, ist $\partial|\lambda_\infty|/\partial T$ tatsächlich vorwiegend negativ. σ_i ist in (9) die einzige Größe, die bei gegebener Zusammensetzung des Materials z. B. durch Glühen oder durch plastisches Verformen geändert werden kann. Daher besteht die Möglichkeit, durch Herstellung einer bestimmten Eigenspannungsgröße den Temperaturkoeffizienten η für eine vorgegebene Temperatur zum Verschwinden zu bringen oder auch einen gewünschten positiven oder negativen Wert von η zu erreichen (Fig. 2).

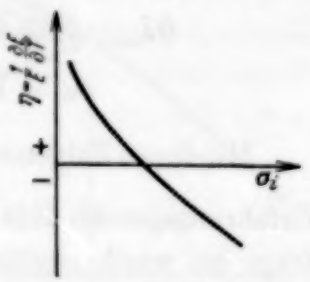


Fig. 2.
Der Temperaturkoeffizient η des Elastizitätsmoduls eines Ferromagnetikums als Funktion des Eigenspannungsbetrages σ_i nach Gleichung (9).

Zum Temperaturausgleich von mechanischen Schwingungssystemen ist im allgemeinen ein bestimmter, je nach der Anordnung des Systems positiver oder negativer, kleiner Koeffizient η erforderlich, der den (linearen) Ausdehnungskoeffizienten α der Schwingungsmasse so kompensiert, daß die

[1]) Vgl. N. Akulov u. E. Kondorsky, l. c.
[2]) I, S. 726.

Eigenfrequenz des ganzen Systems unabhängig von Temperaturänderungen wird. Für Stablängsschwingungen mit der Eigenfrequenz f erhält man z. B. die Bedingung

$$\eta + \alpha = 0 \text{ für } \frac{\partial f}{\partial T} = 0 \text{ [1]}. \tag{10}$$

Die zum Temperaturausgleich von Stablängsschwingungen erforderliche Eigenspannung beträgt daher nach (9) und (10)

$$(\sigma_i)_{\frac{\partial f}{\partial T}=0} \approx \frac{2}{5} \frac{E_0}{\eta_0 + \alpha} \left(\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} + 2 \lambda_\infty \eta_0 \right), \tag{11}$$

während zum Temperaturausgleich des EM.

$$(\sigma_i)_{\eta=0} \approx \frac{2}{5} \frac{E_0}{\eta_0} \left(\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial T} + 2 \lambda_\infty \eta_0 \right) \tag{12}$$

benötigt wird.

Die zur Auswertung von (11) und (12) erforderlichen Materialkonstanten sind bisher nur für Nickel bekannt. Sie betragen bei Zimmertemperatur:

$$E_0 = 22000 \text{ kg/mm}^2, \quad \eta_0 = -4 \cdot 10^{-4} \text{ grad}^{-1} \text{ [2]},$$

$$\partial \lambda_\infty / \partial T = 0{,}8_5 \cdot 10^{-7} \text{ grad}^{-1} \text{ [3]}, \quad \lambda_\infty = -3{,}6 \cdot 10^{-5},$$

$$\alpha = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ grad}^{-1}.$$

Mit diesen Zahlen ergeben (11) und (12) $|\sigma_i|_{\frac{\partial f}{\partial T}=0} \approx |\sigma_i|_{\eta=0} \approx 3 \text{ kg/mm}^2$. Erfahrungsgemäß läßt sich eine mittlere Eigenspannung von diesem Betrage bei weich geglühtem Nickel durch plastisches Recken bis etwa zur Zugspannung $\sigma = 10 \text{ kg/mm}^2$ herstellen.

Der Temperaturkoeffizient η_i des EM. von Nickel müßte also bei einer mittleren Eigenspannung von ungefähr 3 kg/mm^2 [4]) durch Null gehen, wenn die Beziehung (12) richtig ist. Eine experimentelle Nachprüfung ist bisher nicht durchgeführt worden. Sie könnte so vorgenommen werden, daß η gemessen wird an einer Reihe von Nickelstäben, die nach einer Glühbehandlung verschieden stark gereckt wurden. An den gleichen Stäben könnte σ_i magnetisch bestimmt werden. Es müßte besonders darauf ge-

---

[1]) Vgl. z. B. G. W. Pierce, Proc. Inst. Radio Eng. **17**, 42, 1929.

[2]) Abschätzung nach verschiedenen Arbeiten, z. B. W. Widder, Phys. ZS. **32**, 349, 1931.

[3]) K. Honda, Magn. Prop. of Matter, Tokio 1928.

[4]) Die hier für Nickel benutzten Zahlenwerte sind anscheinend nicht zuverlässig, so daß sich mit einer genaueren Bestimmung der Materialkonstanten etwas andere Größen ergeben könnten.

achtet werden, daß zur Bestimmung des EM. bei verschiedenen Temperaturen stets hinreichend kleine Dehnungsamplituden ($\varepsilon \ll \sigma_i/E$, siehe oben) benutzt werden.

Für eine praktische Anwendung in mechanischen Schwingungssystemen kommt schwach verformtes Nickel wegen seiner Weichheit nicht in Betracht. Es ist notwendig, ein Material zu verwenden, dessen Konstanten so liegen, daß die Eigenspannung $|\sigma_i|_{\eta=0}$ nach (12) wesentlich größer ist als bei Nickel. Solche Materialien sind offenbar die eingangs erwähnten Elinvare, die bereits in starkem Umfang bei der Uhrenherstellung Verwendung finden. Eine für diesen Zweck geeignete Legierung besteht z. B. aus 33% Ni, 67% Fe und kleinen Zusätzen anderer Metalle[1]). Ob die Konstanz des EM. bei diesen Legierungen mittels der Beziehung (12) erklärt werden kann, läßt sich natürlich ohne Kenntnis der Größen $\partial\lambda_\infty/\partial T$, λ_∞ und η_0 nicht entscheiden. Man darf jedoch annehmen, daß der Betrag $|\partial\lambda_\infty/\partial T|$ bei dieser Legierung besonders hoch wird, weil λ_∞ bei Zimmertemperatur verhältnismäßig groß ist, die Curietemperatur aber sehr tief liegt, so daß ein steiler Abfall der Magnetostriktion mit steigender Temperatur sehr wahrscheinlich ist. Das würde in dem gewünschten Sinne wirken, d. h. ein großes $|\sigma_i|_{\eta=0}$ verursachen.

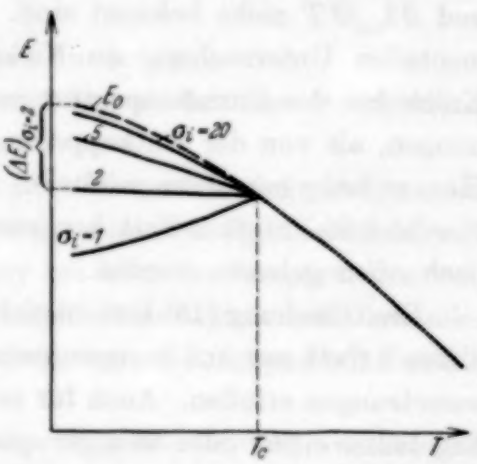


Fig. 3. Schema des Temperaturverlaufs des Elastizitätsmoduls eines Ferromagnetikums nach Gleichung (7). Die Curietemperatur T_c soll so tief liegen, daß der Eigenspannungsbetrag σ_i bis zur Temperatur T_c nahezu unverändert bleibt.

Bei der Herstellung der oben erwähnten Legierung wurde festgestellt[1]), daß der Temperaturkoeffizient nur verschwindet bei einer ganz bestimmten Härte, die infolge der Ausscheidung eines nicht löslichen Bestandteils aus der unterkühlten Lösung durch Glühen bei bestimmten Temperaturen erreicht wird. Es liegt nahe, anzunehmen, daß in diesem Härtungsprozeß eine praktisch durchführbare Methode gefunden wurde, die zur Herstellung und guten Reproduzierbarkeit der günstigsten Eigenspannungsgröße dient.

4. Der Verlauf des EM. *bei höheren Temperaturen.* Der Temperaturgang des EM. ist mit dem Temperaturgang der Größen E_0, λ_∞ und σ_i verknüpft. Fig. 3 zeigt schematisch die Abhängigkeit des EM. von der

[1]) R. Straumann, l. c.

Temperatur, wie sie sich etwa nach (7) für verschiedene Größen σ_i ergeben würde.

Auf Grund der Beziehung (9) ist zu erwarten, daß die EM.-Temperaturkurve bei der Curietemperatur T_c einen Knick aufweist, da $\partial\lambda_\infty/\partial T$ an dieser Stelle unstetig auf Null springt. Der Temperaturkoeffizient η müßte nach (9) bei der Curietemperatur um den Betrag

$$\Delta\eta = \left|\frac{2}{5}\frac{E_0}{\sigma_i}\left(\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial T}\right)\right| \tag{13}$$

unstetig abnehmen; E_0, σ_i und $\partial\lambda_\infty/\partial T$ bedeuten hier natürlich die für die Temperatur T_c gültigen Größen.

Tatsächlich ist ein solcher Knick der EM.-Temperaturkurve bei der Curietemperatur oft festgestellt worden[1]). Die Beziehung (13) kann jedoch mittels der bisher vorhandenen Meßergebnisse nicht quantitativ nachgeprüft werden, da die entsprechenden Konstanten σ_i und $\partial\lambda_\infty/\partial T$ nicht bekannt sind. Möbius hat gelegentlich einer experimentellen Untersuchung an Nickel bereits darauf hingewiesen, daß der Knick bei der Curietemperatur wohl mehr von Magnetostriktionserscheinungen, als von der Entkoppelung von Valenzkräften nach London und Heisenberg herrühren müßte[2]). Die Frage, ob dieser Knick *allein* auf die hier berücksichtigten Ursachen zurückgeführt werden kann, muß allerdings noch offen gelassen werden.

Die Gleichung (13) bezieht sich zwar ebenso wie die anderen Ergebnisse dieser Arbeit nur auf ferromagnetische Stoffe, die die vorangestellten Voraussetzungen erfüllen. Auch für andere Ferromagnetika bleiben jedoch alle Ergebnisse mehr oder weniger qualitativ gültig.

---

[1]) Vgl. z. B. E. P. Harrison, Proc. Phys. Soc. **27**, 8, 1914; K. R. Koch u. C. Dannecker, Ann. d. Phys. **47**, 197, 1915; C. H. Lees, J. P. Andrews u. L. S. Shave, Proc. Phys. Soc. London **36**, 405, 1924; S. L. Quimby, Phys. Rev. **39**, 345, 1932; J. Zacharias, ebenda **43**, 377, 1933.

[2]) W. Möbius, Phys. ZS. **10**, 417, 1932.

Über die elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen.

Von **Wilhelm Lehfeldt** in Göttingen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Juli 1933.)

Die Arbeit bildet eine Voruntersuchung über die Ionenleitung von Einkristallen, die für lichtelektrische Untersuchungen benutzt werden sollen. Die Ergebnisse sind am Schluß zusammengefaßt.

§ 1. Einleitung. Die elektrische Leitfähigkeit der Halogenidkristalle ist Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen. Tubandt[1]) hat das Wichtigste im Handbuch der Experimentalphysik sehr übersichtlich zusammengestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind im wesentlichen einheitlich; sie betreffen die Stromspannungskurve, die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur und die Überführungszahlen. Bei der Diskussion des experimentellen Befundes handelt es sich vor allem um zwei Fragen:

1. Wie ist die Stromspannungskurve zu deuten?

2. Welche Träger bedingen die Leitfähigkeit bei den verschiedenen Temperaturen?

Die vorliegende Arbeit will nicht in diese Diskussion eingreifen, sondern soll nur eine Voruntersuchung sein für einige Arbeiten über lichtelektrische Leitfähigkeit in Alkalihalogenidkristallen bei höheren Temperaturen. Sie gilt den für lichtelektrische Beobachtungen erforderlichen Einkristallen, während die Messungen der Literatur überwiegend an gepreßten Pastillen gewonnen sind.

§ 2. Meßanordnung. Das untersuchte Material bestand aus Schmelzfluß-Einkristallen. (Kistenförmige Spaltstücke von 10 bis 100 mm^3 Größe; die Silber- und Thalliumsalze mußten mit der Laubsäge in entsprechender Form herausgesägt werden, daher waren diese ohne Orientierung zu den Kristallachsen.) Als Elektroden habe ich Platinbleche direkt an den Kristall angeschmolzen. Solche Elektroden sind für die Messung des *Temperaturkoeffizienten* der Leitfähigkeit besonders gut geeignet. Die Genauigkeit der *Absolutmessung* schwankt allerdings zwischen 10% (bei KCl, KBr, NaCl, AgCl und AgBr) und bis zu 50% (RbCl, KJ). Die Gründe dafür werden in § 4 auseinandergesetzt.

Bei Temperaturen zwischen — 180 und + 100° befand sich der Kristall im Vakuum in einem Kühlgefäß[2]). Der Kristallhalter trägt hier noch einen

[1]) C. Tubandt, Handb. d. Exper. Phys. **12** [1], 381 ff., 1932.

[2]) H. Fesefeldt, ZS. f. Phys. **64**, 623, 1930.

durch Glimmer isolierten Ofen. Mit ihm kann man jede gewünschte Temperatur des Bereichs einregulieren. Zur elektrischen Isolation war der Meßkristall zwischen zwei NaCl-Platten geklemmt. Diese lieferten einen ausreichenden Wärmekontakt mit dem Kristallhalter. Bei Temperaturen über $+ 100^0$ befand sich der Kristall in Luft in einem einseitig geschlossenen röhrenförmigen Ofen von 18 cm Länge. Als Kristallhalter dienten zwei mit Platinstreifen umwickelte Porzellanröhrchen, zwischen denen der Kristall federnd eingeklemmt war. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement

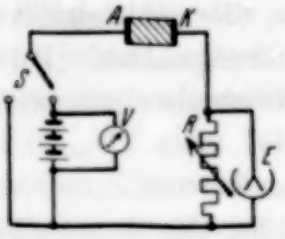


Fig. 1.
A K Meßkristall. *V* Drehspulvoltmeter bis 3000 Volt. *E* Einfaden-Elektrometer, 10 Skt./Volt. *R* Stufenwiderstand von $10-10^{10}\Omega$. *S* Schalter; rechts zum Anlegen der Spannung, links zur Messung des Polarisationsstromes und für $R = \infty$ auch der Polarisationsspannung.

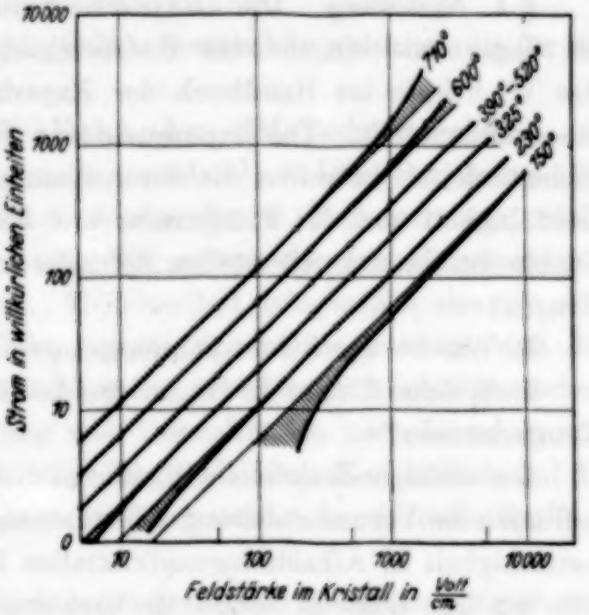


Fig. 2.
Stromspannungskurven für einen KCl-Kristall.

gemessen. Dies war direkt an die eine Elektrode angeschweißt. (Stahl-Konstantan bei tiefen, Nickel-Chromnickel bei hohen Temperaturen.)

Der elektrische Teil der Anordnung ist aus Fig. 1 ersichtlich. Als Stromquellen dienten Anodenbatterien, bisweilen eine Hochspannungsmaschine. Zur eigentlichen Messung mußte man den Stromwert unmittelbar nach Anlegen der Spannung ablesen können; nur so konnte man Störungen durch Polarisation weitgehend vermeiden. Außerdem durfte man bei hohen Stromdichten den Kristall nur kurz belasten, um die Ausbildung leitender Metallbrücken, der Tubandtschen „Fäden", zu verhindern. Deshalb habe ich ein Einfadenelektrometer in Stromschaltung verwandt (Einstelldauer weniger als 0,1 Sekunden). Zugleich hat man durch geeignete Wahl stufenweise eingeschalteter Ableitwiderstände[1]) den für diesen Zweck nötigen

[1]) Verwandt wurden bis 10^6 Ohm Drahtwiderstände, darüber käufliche, oft kontrollierte Wegowid-Radio-Widerstände und schließlich bis 10^{11} Ohm Xylol-Alkohol-Widerstände.

Empfindlichkeitsbereich zwischen 10^{-12} und 10^{-2} Amp. Alle Messungen sind ausschließlich mit Gleichstrom ausgeführt. Von einer gewissen Temperatur an abwärts bildet sich schon innerhalb 0,1 Sekunden eine Raumladung aus. Bei solchen Temperaturen wurde die Messung stets abgebrochen, während sich ein Teil der älteren Arbeiten[1]) mit der Überwindung dieser Schwierigkeit abmüht.

§ 3. Die Stromspannungskurve. Die Frage nach der Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes ist grundsätzlich wichtig; nur unter seiner Voraussetzung hat es Sinn, einen spezifischen Widerstand anzugeben. Eine typische Meßreihe zeigt Fig. 2. Die Werte mußten ihres weiten Bereiches wegen doppelt logarithmisch dargestellt werden. Dabei repräsentiert jede um 45^0 geneigte Gerade das Ohmsche Gesetz. Man findet es weitgehend erfüllt. Abweichungen zeigen sich nur bei tiefen Temperaturen und kleinen Spannungen einerseits und bei den höchsten Temperaturen und großen Spannungen andererseits. Beidemal lassen sie sich ungezwungen auf Nebenerscheinungen zurückführen. Bei den tiefsten Temperaturen machen sich bereits die Anfänge der Polarisation bemerkbar, das sieht man auch an einem schnellen Zurückweichen des Elektrometerfadens. Die Einstelldauer ist schließlich nicht mehr kurz genug. Bei den höchsten Temperaturen und Spannungen ist die entwickelte Joulesche Wärme so groß, daß durch sie wieder die Leitfähigkeit zunimmt. Der Einsatzwert läßt sich dann auch hier nicht mehr ablesen. Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz an den Grenzen des Beobachtungsbereiches infolge dieser Nebenerscheinungen sind in Fig. 2 durch Schraffur hervorgehoben. Diese Gebiete sind bei den folgenden Messungen nicht benutzt worden.

§ 4. Meßergebnisse bei hohen Temperaturen (Eigenleitfähigkeit). In den Fig. 3 und 4 sind jeweils zwei Meßreihen von mindestens zwei Kristallindividuen jeder Sorte eingezeichnet. Diese entstammen außerdem in der Mehrzahl der Fälle verschiedenen Schmelzflüssen. Bei NaCl wurde auch natürliches Steinsalz benutzt. Gemessen ist stets vom Schmelzpunkt bis zu den Anfängen der Polarisation (§ 3). Nur bei NaJ ist die Meßreihe schon bei 600^0 abgebrochen worden. NaJ zeigt dort die auch von Phipps[2]) beobachtete Anomalie, die dem Verhalten des AgJ an seinem Umwandlungspunkt[3]) ähnelt. In Fig. 3 und 4 ist die Abszisse proportional zu $1/T_{\text{abs.}}$

[1]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **62**, 730, 1930; N. A. Salessky, ebenda **52**, 695, 1928; A. D. Goldhammer, ebenda **47**, 671; **52**, 708, 1928.

[2]) T. E. Phipps, W. D. Lansing, T. G. Cooke, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926.

[3]) C. Tubandt, l. c., S. 433.

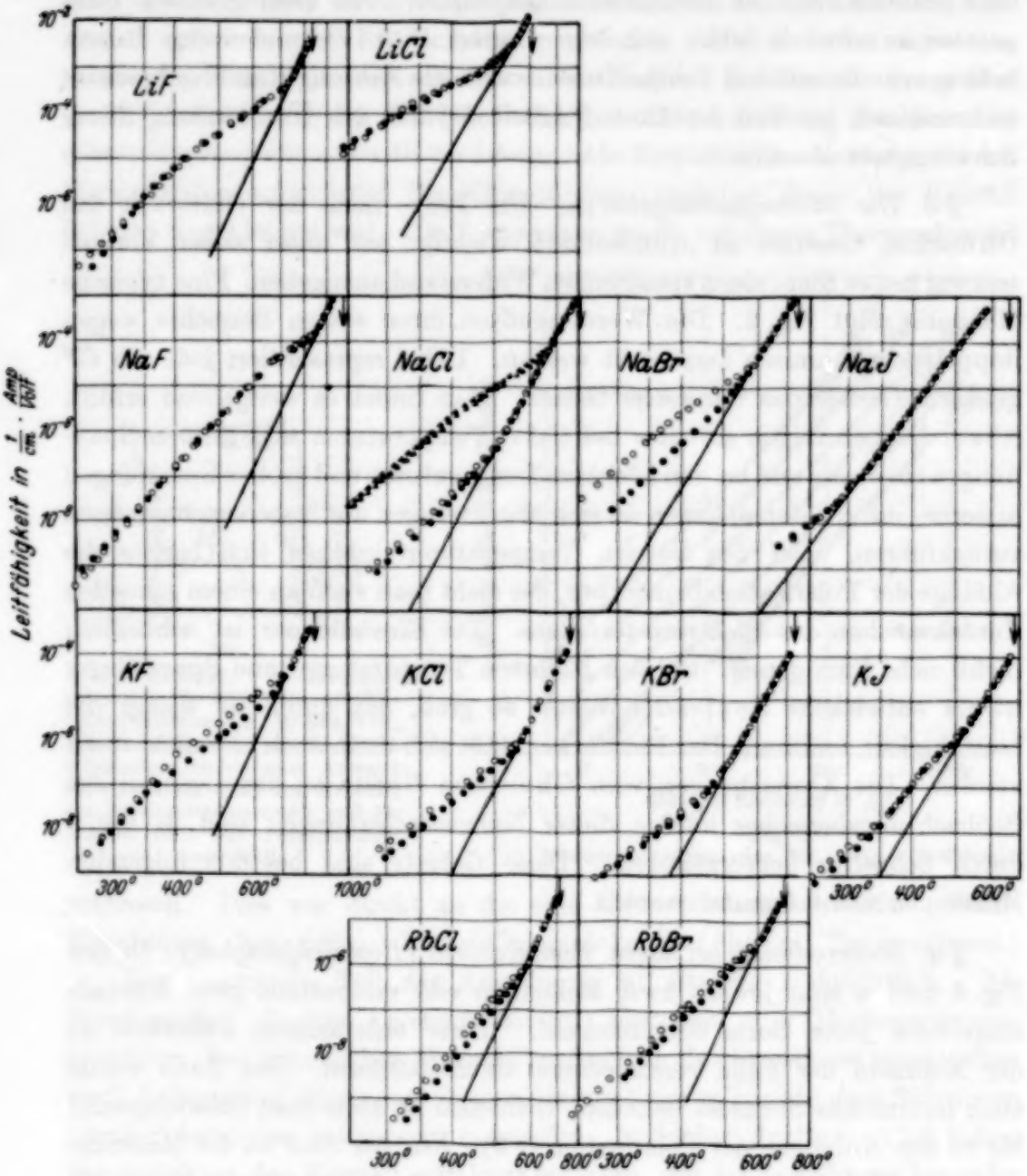


Fig. 3.
Elektrische Leitfähigkeit von Alkalihalogenidkristallen.

Die Abszissen sind proportional zu $\frac{1}{T_{abs.}}$ geteilt, die Temperaturen in Centigrad angegeben. Die Pfeile markieren die Schmelzpunkte.

Alle Messungen sind an Schmelzflußeinkristallen ausgeführt. Nur bei Na Cl sind mit o, • außerdem zwei Meßreihen an natürlichem Steinsalz beigefügt.

geteilt. Außerdem sind der besseren Übersicht halber die Temperaturen in Zentigrad beigefügt. Die Schmelzpunkte sind durch Pfeile markiert. Die Ergebnisse sind kurz folgende:

Sämtliche in Fig. 3 und 4 gezeichneten Kurven zerfallen schon äußerlich in zwei klar getrennte Abschnitte: Vom Schmelzpunkt abwärts ein gerades, steil verlaufendes Kurvenstück bei den höchsten Temperaturen und ein flacheres, meist erheblich von einer Geraden abweichendes Stück im Gebiet tieferer Temperaturen. Bei dem steilen Kurvenstück muß man die *Neigung* der Geraden und die *Absolutwerte* der Leitfähigkeit auseinanderhalten. Die Neigung der Geraden ist für alle Kristalle gut reproduzierbar. (Die in der Tabelle 1 angegebene Fehlergrenze ist lediglich durch die Länge des geradlinigen Stückes der Kurve bedingt.) Die Absolutwerte der Leitfähigkeit lassen sich bei gegebener Temperatur im allgemeinen innerhalb weniger Prozent reproduzieren. Das gilt besonders für KCl, KBr, NaCl, AgCl und AgBr. Bei diesen Kristallen ließen sich die Elektroden mit ihrer ganzen Fläche gut anschmelzen. Infolgedessen gab es keine schwankenden Übergangswiderstände, und die Länge und der Querschnitt des Kristalls waren gut auszumessen. Vor allem bekam der Kristall durch das Anschmelzen der Elektroden keine Sprünge. Bei den anderen Kristallen ließen sich derartige störende Sprünge nicht immer vermeiden. Am schlimmsten verhielt sich in dieser Beziehung RbCl. Bei diesem Salz zeigten die Absolutwerte der Leitfähigkeit ceteris paribus in dem oberen steilen Stück Schwankungen bis zu 50%. Das bedeutet im Maßstab der Fig. 3 eine parallele Vertikalverschiebung bis zu $\pm$ 0,7 mm. In Fig. 3 sind nur die Mittelwerte ein-

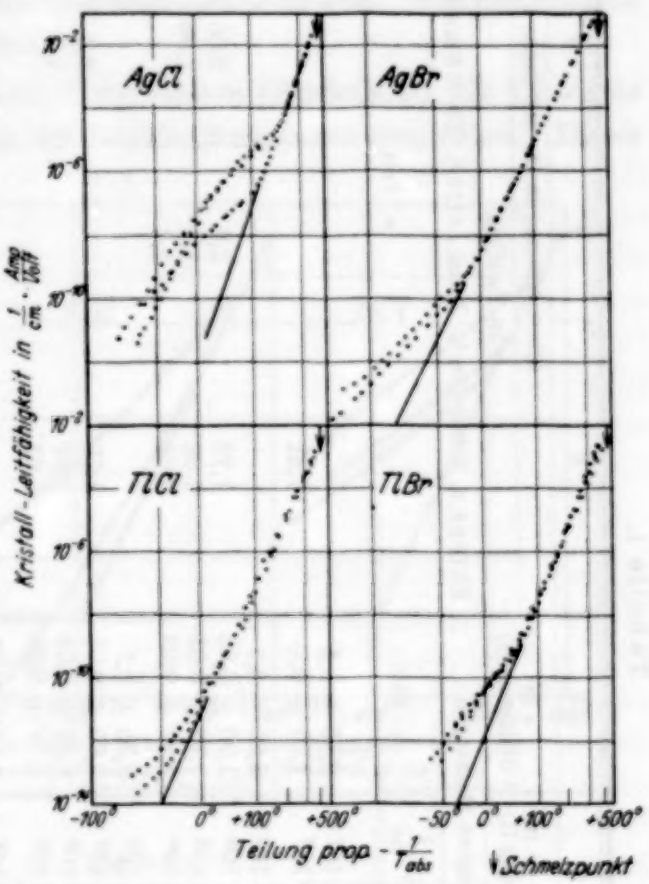


Fig. 4.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kristall	Schmelztemperatur T_s	Leitfähigkeit für T_s (extrapoliert)	$\mathfrak{N} \cdot e \cdot v$ in Gleichung (1)	ε in Gleichung (1)	Ältere Messungen für die Größe ε			
			eigene Messungen		an Pastillen			am Einkristall
					Phipps u. Mitarbeiter[1]	Mittel Joffé[2]	Mittel Smekal[3]	
	Centigrad	$\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt cm}}$	$\frac{\text{Amp.}}{\text{Volt}} \cdot \frac{1}{\text{cm}}$	e · Volt	e · Volt			
Li F	842	$0{,}6 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{7}$	$2{,}20 \pm 0{,}2$				
Li Cl	606	$1{,}5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{7}$	$1{,}65 \pm 0{,}1$	1,41			
Na F	992	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{6}$	$2{,}25 \pm 0{,}2$				
Na Cl	800	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{6}$	$1{,}90 \pm 0{,}05$	1,72	2,6	2,05	1,95[4] 1,8[5]
Na Br	735	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{6}$	$1{,}78 \pm 0{,}05$	1,66	1,9	1,83	
Na J	661	$(4{,}0 \cdot 10^{-3})$	$1{,}5 \cdot 10^{5}$	$1{,}42 \pm 0{,}03$	1,22	1,4		
K F	846	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{7}$	$2{,}35 \pm 0{,}1$				
K Cl	768	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{6}$	$2{,}06 \pm 0{,}05$	1,90		2,0	2,0[1]
K Br	728	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$1{,}5 \cdot 10^{6}$	$1{,}97 \pm 0{,}05$	1,83		1,9	1,96[1]
K J	680	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{5}$	$1{,}77 \pm 0{,}08$	1,61			
Rb Cl	717	$5{,}0 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{6}$	$2{,}12 \pm 0{,}05$				
Rb Br	681	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1{,}8 \cdot 10^{6}$	$2{,}03 \pm 0{,}1$				
Tl Cl	427	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$2{,}5 \cdot 10^{3}$	$0{,}79 \pm 0{,}03$	0,75	0,87	0,79	
Tl Br	457	$5{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{3}$	$0{,}80 \pm 0{,}05$	0,77	0,84	0,75	
Ag Cl	455	$0{,}6 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{5}$	$0{,}90 \pm 0{,}02$		1,07	0,86	
Ag Br	422	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$6{,}3 \cdot 10^{3}$	$0{,}66 \pm 0{,}02$		0,85	0,78	

[1]) T. E. Phipps, W. D. Lansing, T. G. Cooke Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 112, 1926. T. E. Phipps u. D. C. Ginnings, ebenda **52**, 1340, 1930. T. E. Phipps u. E. G. Partridge, ebenda **51**, 1331, 1929.

[2]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **62**, 730, 1930.

[3]) A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927 unter Verwendung von Arbeiten von G. Tammann, C. Tubandt, T. Phipps, A. Benrath u. F. v. Rautenfeld.

[4]) F. v. Rautenfeld, Ann. d. Phys. **72**, 617, 1923.

[5]) D. v. Seelen, ZS. f. Phys. **29**, 125, 1924.

gezeichnet. Nach diesen Angaben über die Reproduzierbarkeit von Kurvenneigung und Absolutwert ist das obere steile Kurvenstück in Fig. 3 und 4 für das einzelne Salz charakteristisch. Man beobachtet hier im Bereich der höchsten Temperaturen eine wirkliche „*Eigenleitfähigkeit*" des Kristalls.

Der auf den Schmelzpunkt extrapolierte[1]) Wert dieser Eigenleitfähigkeit hängt wesentlich vom *Kation* ab. Das sieht man ohne weiteres an den Figuren (vgl. auch Spalte 3 in Tabelle 1).

§ 5. Meßergebnisse bei tiefen Temperaturen (Störleitung). In § 4 wurde von dem steilen oberen Stück der Leitfähigkeitskurve gesprochen. Dieses

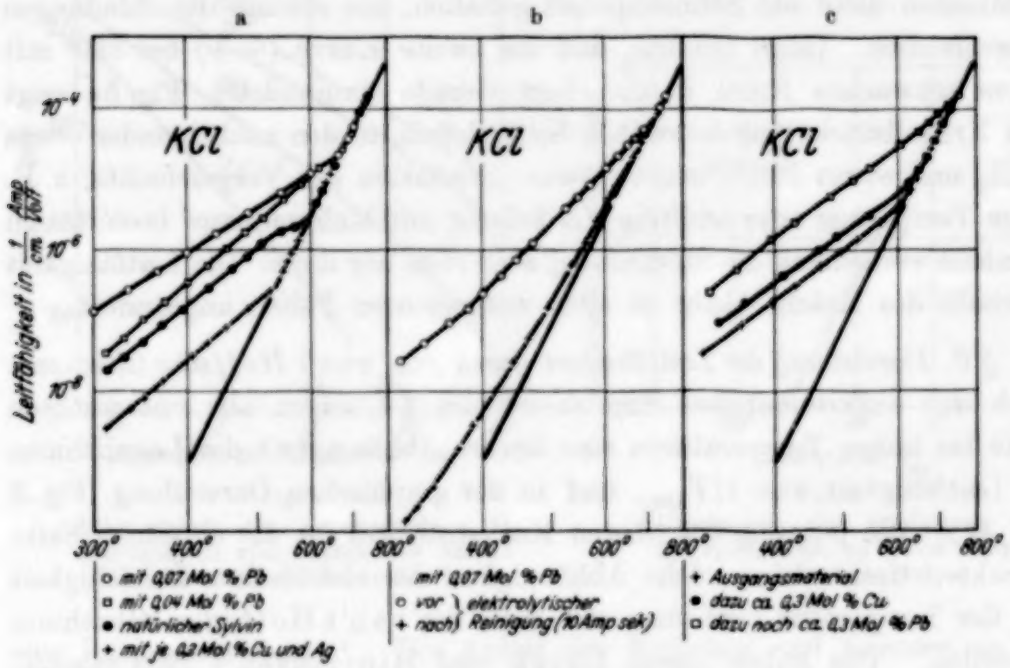


Fig. 5.
Störleitung in KCl-Kristallen unter verschiedenen Nebenbedingungen.

bricht bei allen Kurven mit einem Knick ab, und es folgt ein erheblich flacherer Kurvenverlauf mit wechselnder Neigung. Diese flachen Stücke sind in keiner Weise für das Material charakteristisch, und sie tragen durchaus das Merkmal einer „*Störleitung*". Man kann diese durch mannigfache Nebenbedingungen verändern. Wir nennen

1. minimale Fremdzusätze im Schmelzfluß,
2. elektrolytische Reinigung des Kristalls und
3. seine allgemeine Vorgeschichte.

Eine Reihe typischer Beispiele findet sich in Fig. 5. Sie zeigen eine Auswahl aus zahlreichen, sich nicht auf KCl beschränkenden Messungen. Die an-

[1]) Bei Na J ohne Berücksichtigung des „Umwandlungspunktes" bei 600°.

gegebenen Zusätze sind stets so gering, daß die Leitfähigkeit oberhalb des Knicks nicht merklich beeinflußt wird. Trotzdem schwankt die Störleitung um mehrere Zehnerpotenzen. Man beachte auch das verschiedene Verhalten des langsam gewachsenen natürlichen NaCl und der Schmelzflußkristalle desselben Materials in Fig. 3. Fig. 5a zeigt gleichzeitig vier KCl-Kristalle. Einer von ihnen ist in Fig. 5b noch einmal aufgeführt. Zwischen den beiden Messungen 5b sind durch den Kristall bei etwa 600° in 12 Stunden 10 Ampsec geflossen. Vor der zweiten Messung wurden die Enden abgespalten, neue Elektroden angeschmolzen und der Kristall 20 Minuten dicht am Schmelzpunkt gehalten, um etwaige Raumladungen auszugleichen. [Man beachte, daß die zweite Kurve (++) bei 680° mit einem schwachen Knick in die obere Gerade einmündet.] Fig. 5c zeigt drei Kristallstücke aus demselben Schmelzfluß, in den nacheinander etwas $CuCl_2$ und etwas $PbCl_2$ gegeben war. Variation der Vorgeschichte, z. B. lange Temperung oder additive Verfärbung mit Kaliumdampf beeinflussen ebenfalls weitgehend die Störleitung, aber stets nur diese. Die Leitfähigkeit oberhalb des Knicks bleibt in allen untersuchten Fällen ungeändert.

§ 6. Darstellung der Leitfähigkeit durch eine van't Hoffsche Gleichung. Nach den experimentellen Ergebnissen des § 4 zeigen alle untersuchten Salze bei hohen Temperaturen eine lineare Abhängigkeit des Logarithmus der Leitfähigkeit von $1/T_{\text{abs.}}$, und in der graphischen Darstellung (Fig. 3 und 4) ist die Neigung des oberen Kurvenstückes für die einzelnen Salze charakteristisch. Eine solche Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Temperatur kann man mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung darstellen. Das haben zuerst Rasch und Hinrichsen[1]) 1908 gezeigt. Es gilt

$$\varkappa = \mathfrak{N} \cdot e \cdot v \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{k T_{\text{abs.}}}}. \qquad (1)$$

Dabei bedeutet $\mathfrak{N}$ die Zahl der Träger in der Volumeneinheit, e ihre Ladung, v die Beweglichkeit, ε eine zur Trägerbefreiung notwendige Arbeit, k die Boltzmannsche Konstante.

Wie die Mehrzahl der Beobachter habe auch ich die Eigenleitfähigkeit (oberstes Kurvenstück) mit Hilfe dieser Gleichung dargestellt. Dazu waren die in Tabelle 1, Spalte 5, zusammengestellten ε-Werte erforderlich.

Die Größe von ε hängt von der Gitterkonstante und den Ionenradien[2]) ab. Die Beziehung zu den Ionenradien ist aus der graphischen

[1]) E. Rasch u. F. W. Hinrichsen, ZS. f. Elektrochem. **14**, 41, 1908.

[2]) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente VII, Osloer Schriften 1926.

Darstellung der Fig. 6 ersichtlich. Außerdem ist ε eine monotone Funktion des Quotienten

$$\frac{\text{Radius des Anions}}{\text{Gitterkonstante} \times \text{Radius des Kations}}.$$

Mit der Berechnung der Arbeitsgröße nach der nur eingliedrigen Gleichung (1) soll über den Mechanismus der Eigenleitfähigkeit keinerlei Aussage gemacht werden. Vor allem soll nicht behauptet werden, daß nur

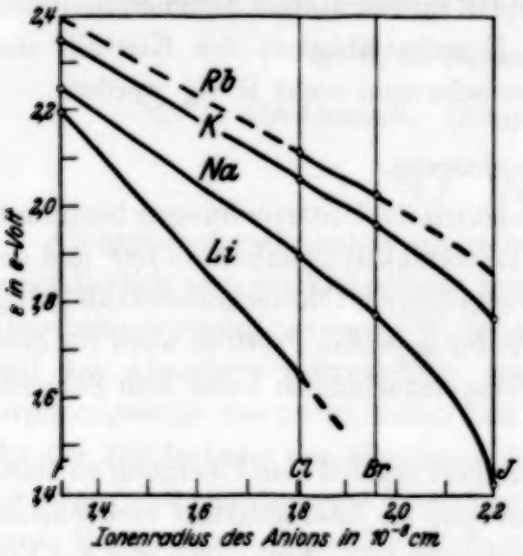


Fig. 6.
Abhängigkeit der Arbeitsgröße ε in Gleichung (1) vom Radius des Anions für 12 Alkalihalogenide.

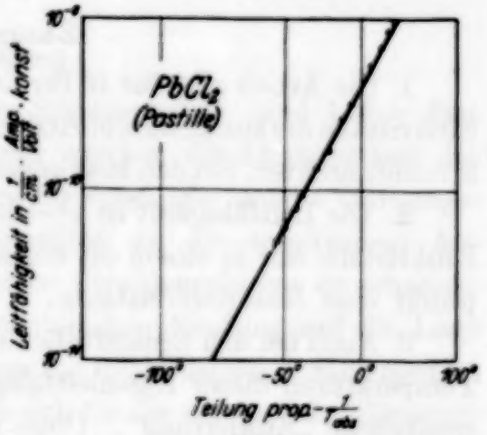


Fig. 7.
Überwiegen der Störleitung in $PbCl_2$-Pastillen bei tiefen Temperaturen.

eine Ionensorte wandert. Der Anteil von Kationen und Anionen an der Leitung kann nur durch *Überführungsmessungen* experimentell ermittelt werden. Meine Messungen in Fig. 3 und 4 geben keinen Anhalt für eine Beziehung zwischen Knickpunkten und Wechsel der Überführungszahl. Dafür gebe ich zwei Beispiele: bei AgCl hat Tubandt[1]) zwischen 20 und 350° die Überführungszahl des Kations gleich 1 gefunden. Meine Messungen in Fig. 4 hingegen ergeben einen Knick der Kurve bei 180°. Ferner finde ich an Pastillen von $PbCl_2$ (Fig. 7) bei $-60°$ einen Knick. Nach Seith[2]) ist $PbCl_2$ bei hohen Temperaturen ein Anionenleiter, die Überführungszahl des Anions ist gleich 1. Man kann nicht annehmen, daß bei tiefsten Temperaturen das schwere Pb^{++}-Ion beweglich wird. Das stünde im Widerspruch zu der Beobachtung von Seith und Tubandt an PbJ_2. Dort wandert bei tiefen Temperaturen J^-, bei höheren auch Pb^{++} [2]).

[1]) C. Tubandt, l. c., S. 402.
[2]) W. Seith, ZS. f. Phys. **56**, 802, 1929.

Der Knick erscheint bei den Messungen dieser Arbeit immer dann, wenn die Störleitung über die Eigenleitfähigkeit die Oberhand gewinnt. Für den Mechanismus der Störleitung geben meine Messungen vollends keinen Anhaltspunkt. Man kann nur abschätzen, daß die Zahl der an ihr beteiligten Träger um 10^4 bis 10^7 mal kleiner ist als die Zahl der Träger bei der Eigenleitfähigkeit[1]). Diese Abschätzung steht in Übereinstimmung mit den bekannten Angaben von Joffé[2]) und Smekal[3]). Die Störleitung erscheint nach meinen Beobachtungen als eine prinzipiell unwesentliche Nebenerscheinung. Sie erschwert die Beobachtung der Eigenleitfähigkeit des Kristalls und kann auch bei lichtelektrischen Untersuchungen recht lästig werden.

Zusammenfassung.

1. Die Arbeit gibt für 16 für lichtelektrische Untersuchungen bestimmte Einkristalle die spezifische elektrische Leitfähigkeit zwischen — 180° und den Schmelzpunkten. Bei den Messungen erwies sich das Ohmsche Gesetz als gültig.

2. Die Leitfähigkeit ist ebenso wie für gepreßte Pastillen auch für diese Einkristalle nur in einem oft engen Temperaturbereich unter dem Schmelzpunkt eine Materialkonstante.

3. Auch bei den Einkristallen überlagert sich bei dem Übergang zu tiefen Temperaturen dieser Eigenleitfähigkeit eine sie bald gänzlich verdeckende, zusätzliche „Störleitung". Diese hängt auch beim Einkristall von der Vorbehandlung, von Verunreinigungen und sonstigen Nebenbedingungen ab.

4. Eine solche Störleitung wurde durch Erweiterung des Meßbereiches zu tieferen Temperaturen auch bei solchen Substanzen gefunden, bei denen sie bisher nicht beobachtet war (z. B. AgCl in Fig. 4, $PbCl_2$ in Fig. 7).

5. Die für die Eigenleitfähigkeit an Einkristallen nach der van't Hoffschen Gleichung berechneten Abtrennarbeiten stimmen befriedigend mit den älteren, meist an Pastillen gewonnenen Zahlenwerten anderer Autoren überein (Tabelle 1).

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. W. Pohl, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein stets förderndes Interesse meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) Einen ähnlichen Bruchteil findet man auch für $PbCl_2$ und die Thalliumsalze trotz der tiefen Lage des Knicks, die somit verständlich wird.

[2]) A. Joffé, ZS. f. Phys. **62**, 730, 1930.

[3]) A. Smekal, ZS. f. techn. Phys. **8**, 561, 1927.

Der Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten leichter Elemente im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen.

Von **R. H. Messner** in Tübingen.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Juli 1933.)

§ 1. Einleitung.

Absorptionskoeffizienten im weichen Röntgengebiet sind bisher fast ausschließlich mit der Zielsetzung bestimmt worden, die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens von der Wellenlänge der Strahlung und der Ordnungszahl des Absorbers festzustellen, um Anschluß an die empirischen Absorptionsgesetze des mittelharten und harten Strahlengebietes zu erhalten. Mit der Entdeckung des Einflusses der chemischen Bindung auf die Lage der Absorptionskanten und Emissionslinien im mittelharten Strahlengebiet durch Bergengren[1]) und Lindh[2]) ergab sich für die ultraweiche Röntgenspektroskopie unter anderem die Fragestellung: In welchem Maße ist das Absorptionsvermögen bedingt durch den molekularen Aufbau des Absorbers? Im Gebiet mittelharter Strahlen, wo die Verschiebung der Kanten nur durchschnittlich $5^0/_{00}$ beträgt, wird der Absorptionskoeffizient durch den molekularen Aufbau des Absorbers wohl kaum merklich beeinflußt werden. Dagegen besteht die Aussicht, daß im Gebiet ultraweicher Strahlen dies zutreffen könnte. Man wird vermuten, daß eine weiche Strahlung im Absorptionsvorgang stärker durch den molekularen Bau des Absorbers beeinflußt wird als eine harte Strahlung. Wohl ist von einigen Forschern versucht worden, den Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionsvorgang im ultraweichen Röntgengebiet nachzuweisen (siehe § 2), doch lassen ihre Arbeiten infolge unzureichender Empfindlichkeit ihrer Versuchsanordnung eindeutige Schlüsse nicht zu.

Im folgenden ist es nun unternommen worden, die Absorptionskoeffizienten einer Reihe von Kohlenwasserstoffen für die ultraweichen Röntgenemissionslinien von Kohlenstoff und Bor ($\lambda = 44{,}5$ bzw. 68 Å) mit Hilfe

---

[1]) I. Bergengren, C. R. **171**, 624, 1920; ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
[2]) A. E. Lindh, C. R. **172**, 1175, 1921; ZS. f. Phys. **6**, 303, 1921.

einer Zählmethode so genau als möglich zu bestimmen, um den Einfluß des molekularen Aufbaues des Absorbers auf den Absorptionskoeffizienten festzustellen.

§ 2. Bisherige Absorptionsmessungen im weichen Röntgenstrahlengebiet.

Das Vordringen in das weiche und ultraweiche Gebiet geschah zunächst unter Verzicht auf spektroskopische Zerlegung der Strahlung. Die älteren Arbeiten benutzen demzufolge entweder das gefilterte weiße Röntgenlicht oder die weiche Eigenstrahlung leichter Elemente. Spektrale Zerlegung und damit exakte Absorptionsmessungen im langwelligen Gebiet wurde möglich gemacht durch die Entdeckung von Compton und Doan[1]). Sie zeigten im Jahre 1924, daß man auch im Röntgengebiet mit Hilfe eines optischen Beugungsgitters ein Spektrum erhalten kann unter der Voraussetzung, daß innerhalb des Bereiches der Totalreflexion auf das Gitter eingestrahlt wird. Diese Methode lieferte zum ersten Male eine Isolierung der K_α-Röntgenlinie von Kohlenstoff und der K-Absorptionskanten von Kohlenstoff und Sauerstoff aus dem Spektrum[2]).

Systematische, für heutige Begriffe orientierende Messungen machte Holweck[3]) über einen Wellenlängenbereich von 10 bis 1500 Å mit Ionisationskammer und gefiltertem Bremsspektrum. Auf Grund des Absorptionsverlaufs bei Celluloid kommt Holweck zu dem Schluß, daß in diesem Strahlengebiet der Absorptionskoeffizient von der chemischen Bindung des Absorbers beeinflußt wird. Zahlenmäßige Angaben konnten jedoch nicht gemacht werden.

Kurtz[4]) arbeitet mit einer Kohlenstoffantikathode, bei der erfahrungsgemäß die Bremsstrahlung zugunsten der Eigenstrahlung zurücktritt. Durch Filterung gelangt er zu einer nahezu homogenen Strahlung. Es gelingt ihm, die Absorptionskoeffizienten einer Reihe von Gasen zu bestimmen, jedoch erweist sich seine Meßmethode zur Bestimmung des Einflusses der chemischen Bindung auf den Absorptionsvorgang als nicht empfindlich genug.

Dershem und Schein[5]) sondern mit Hilfe eines Beugungsgitters die Kohlenstoff-K_α-Linie aus dem Spektrum aus und machen Intensitäts-

[1]) A. Compton u. R. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.
[2]) J. Thibaud u. A. Soltan, Journ. de phys. et le Radium **8**, 484, 1927.
[3]) F. Holweck, De la lumière aux rayons X. Paris, Presses universitaires de France, 1927.
[4]) H. Kurtz, Ann. d. Phys. **85**, 529, 1928.
[5]) E. Dershem u. M. Schein, Phys. Rev. **36**, 378, 1930; **37**, 1238, 1931; ZS. f. Phys. **75**, 405, 1932.

angaben aus photographischen Schwärzungsmessungen. Sie geben Absorptionskoeffizienten an für die Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe und die Gase Luft, N_2, O_2, CO_2. Messungen an CO_2 wurden ausgeführt, um den Absorptionskoeffizienten für Kohlenstoff berechnen zu können.

Soweit in diesen Arbeiten Angaben über die Wellenlängenabhängigkeit der Absorption gemacht sind, sind sie in § 7 zusammengestellt.

§ 3. *Beschreibung der Apparatur.*

Einen schematischen Schnitt durch die verwendete Apparatur, welche in Anlehnung an ein vorhandenes Modell gebaut wurde, gibt Fig. 1. Die bei P an die Röntgenröhre R angeschlossene mehrstufige Stahldiffusions-

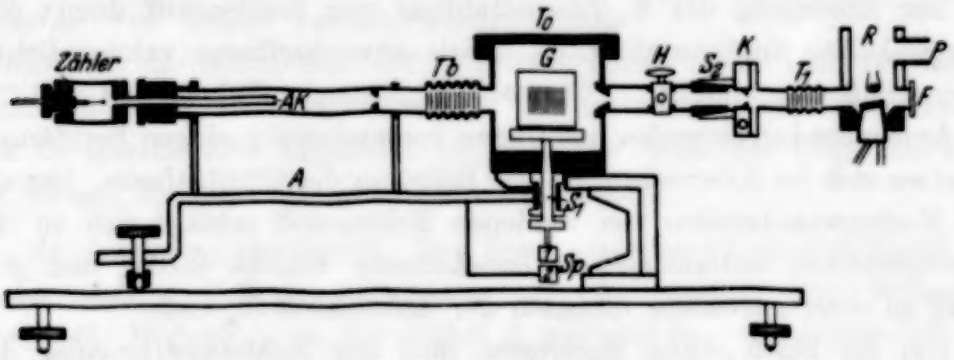


Fig. 1. Vakuumspektrograph.

pumpe bringt die Röhre und gleichzeitig den Spektrographen auf Hochvakuum. Röntgenröhre und Vakuumspektrograph sind über den beweglichen Tombakschlauch T_1, die Spaltkammer K und den Hahn H aneinander angeschlossen. Das die Antikathode verlassende Röntgenlicht durchsetzt in der Kammer K einen auch bei Vakuum regulierbaren Spalt und fällt im Spektrographentopf auf ein Beugungsgitter G, an dem spektrale Zerlegung eintritt. Der an das Ende des Spektrographenarmes A aufgesetzte Spitzenzähler ermöglicht es, die relativen Energien im Spektrum in Abhängigkeit vom Dispersionswinkel durch Schwenken des Armes A um die zentrale Achse S_1 zu bestimmen. Die erforderliche Beweglichkeit ist durch den Federungskörper *Tb* gegeben. Um eine möglichst gute optische Vorjustierung der Apparatur durchführen zu können, ist in Höhe der Antikathode an der Röhre ein Fenster F aufgekittet, derart, daß schon vor Evakuierung der Apparatur die Richtung Mitte des Gitters — Ausblendungsspalt — Antikathode optisch festgelegt wird.

Die Röhrenspannung lieferte anfangs ein Umformeraggregat mit einer sekundären Maximalspannung von 1500 Volt, später wurde eine Bercovitz-Kondensatormaschine mit einer Maximalspannung von 3000 Volt benutzt.

Heizstrom, Hochspannung und Emissionsstrom können über empfindliche Meßinstrumente dauernd kontrolliert werden.

a) Röntgenröhre. Die benutzten Röntgenröhren haben metallischen Röhrenkörper, besitzen auswechselbare Elektroden und Wasserkühlung. Als Glühkathode dient eine Wolframspirale, die an einem Glasschliff mit Platineinschmelzung in die Röhre eingeführt wird. Zur Fokussierung der Elektronenemission ist der Glühdraht mit einem metallischen Richtzylinder umgeben. Die zur Erzeugung der Emissionslinien des Kohlenstoffs C $K_\alpha\lambda = 44{,}5$ Å und des Bor B $K_\alpha\lambda = 68$ Å angewandten Antikathoden unterscheiden sich in wesentlichen Punkten, so daß sie näher beschrieben werden sollen.

Zur Erzeugung der K_α-Eigenstrahlung von Kohlenstoff diente eine wassergekühlte Kupferantikathode, die als auswechselbarer, vakuumdichter Konusschliff ausgebildet war. Die von den gefetteten Hähnen und Schliffen der Apparatur herrührenden und immer vorhandenen geringen Fettdämpfe zersetzen sich bei Inbetriebnahme der Röhre an der Glühkathode. Der aus den Kohlenwasserstoffen frei werdende Kohlenstoff schlägt sich an der wassergekühlten Antikathode in hauchdünner Schicht nieder und gibt Anlaß zu einer intensiven Emission der Kohlenstoff-K_α-Linie.

Um die Bor-K_α-Linie anzuregen, muß der Kohlenstoffbeschlag der Antikathode weitestgehend unterdrückt werden. Dies geschieht am besten dadurch, daß man die Antikathode eine wesentlich höhere Temperatur erreichen läßt als den Röhrenkörper selbst. Zu dem Zweck werden die Abmessungen der Antikathode auf ein Mindestmaß herabgesetzt. Dies macht es dann notwendig, die Antikathode mit einem Federungskörper derart zu verbinden, daß sie unter Vakuum einjustiert werden kann. Auf die Antikathode selbst wird zur Anregung der Bor-K_α-Linie B_2O_3 aufgetragen, das im Betrieb oberflächlich schmilzt und sich nur sehr langsam abnutzt.

b) Die Spaltkammer. Zwei in Fig. 1 nicht vermerkte Schliffe ermöglichen eine horizontale Verschiebung und eine vertikale Drehung des in die Kammer K eingebauten Spaltes, wodurch eine genaue Parallelstellung des Spaltes mit den Gitterstrichen zu erreichen ist. Die endgültige Einstellung der Breite des Spaltes war $^8/_{100}$ mm bei 6 mm Länge. Die Spaltkammer selbst kann durch den Schliff S_2 auf den Hahn H aufgesetzt werden. Durch Schließen von H kann der Spektrograph beim Auswechseln der Glühkathode oder bei Erneuerung des B_2O_3 unter Vakuum gehalten werden.

c) Die Gitteraufstellung. Die Einzelheiten der Gitteraufstellung sind aus Fig. 2 ersichtlich. Der Topf T_0 mit dem zentralen Schliff S_1 und dem

darauf aufgesetzten Gittertisch GT nehmen das Beugungsgitter auf. Der Gitterträger T_2 und der Gittertisch GT sind starr miteinander verbunden und können von dem Schliff S_1 abgenommen werden. Dem Gitter gegenüber steht eine Stahlschneide Sn, so daß ein Spalt entsteht, der die Breite des Strahlenbündels vor der Abbeugung definiert und gleichzeitig die effektive Gitteröffnung, die zur Beugung beiträgt, bestimmt. Der Abstand der Schneide vom Gitter kann mit dem in die Wand des Topfes eingelassenen Schliff S_3 über eine Mikrometerschraube von außen variiert werden. Die Winkel, die die Gitterebene mit dem einfallenden Strahl und die Zählerachse mit dem reflektierten Strahl bilden, können mit Hilfe zweier Mikrometerschrauben eingestellt und dann auf optischem Wege mit Hilfe der Spiegel Sp_1 und Sp_2 genau gemessen werden.

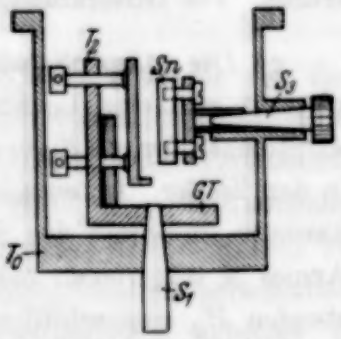


Fig. 2. Die Gitteraufstellung.

d) Justierung des Gitters. Das Beugungsgitter ist ein auf Metall geritztes ebenes Reflexionsstrichgitter mit 675 Strichen pro Millimeter ($d = 1{,}48 \cdot 10^{-4}$ cm). Da der Schliff S_1 mitsamt dem Gittertisch GT aus dem Topf T_0 herausgenommen werden kann, läßt sich die Gitterjustierung zum Teil außerhalb der Apparatur vornehmen. Zunächst wird die Ebene des Gitters auf optischem Wege genau in die Drehachse des Schliffes S_1 gebracht, und zwar so, daß die Gitterstriche parallel zu dieser Achse laufen. Da die Schliffe exakt ineinander passen, bleibt diese Justierung des Gitters beim Einsetzen in den Topf T_0 erhalten.

Die nächste Aufgabe besteht darin, dem Röntgenstrahl eine solche Richtung zu geben, daß er das Gitter gerade tangiert. Dies geschieht zunächst auf optischem Wege unter Benutzung des Fensters F, während die letzte Feineinstellung mit dem Zähler erfolgt. Hiernach wird das Gitter um den Winkel von $1^0\,20'$ gegen das einfallende Strahlenbündel gedreht. Dieser Winkel liegt für Wellenlängen $\lambda > 15$ Å noch innerhalb des Bereiches der Totalreflexion. Für diesen Winkel, der im folgenden konstant gehalten wird, wird mit Hilfe des Zählers die Richtung des reflektierten Strahles festgestellt. Aus der Lage des reflektierten Bündels und aus der von Compton und Doan[1]) angegebenen Beugungsformel

$$n \cdot \lambda = 2\,d \cdot \sin\frac{2\varphi + \Theta}{2} \cdot \sin\frac{\Theta}{2}$$

[1]) A. Compton u. R. Doan, Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 598, 1925.

kann die Wellenlänge im Spektrum bestimmt werden. Hierbei bedeutet φ den Einfallswinkel, Θ den Dispersionswinkel und n die Ordnung des Spektrums. Die Gitterkonstante wurde oben angegeben zu $d = 1{,}48 \cdot 10^{-4}$ cm.

e) Die Absorptionskammer. Die am Gitter abgebeugte Strahlung passiert erst eine Lochblende, tritt dann durch einen Spalt in die Absorptionskammer AK ein und gelangt schließlich durch einen zweiten Spalt ZS in den Zähler. Im einzelnen ist aus Fig. 3 die Anordnung der Absorptionskammer innerhalb des Spektrographenarmes zu ersehen. Das Ende des Armes A trägt einen metallischen Hohlkonus H_1, in den ein Hartgummistopfen H_2 eingeschliffen ist. In diesen ist die Absorptionskammer AK luftdicht eingepaßt. Das rechte Ende der Kammer trägt eine einschiebbare Blende Bl von $^1/_{10}$ mm Breite und 3 mm Länge, die durch Celluloidfolien von 50 bis 80 mμ verschlossen ist. Das linke Ende der Kammer schließt mit dem Planschliff PS ab, auf dem der Spitzenzähler aufsitzt. Die Öffnung der Stirnwand des Zählers ist spaltförmig und hat dieselben Abmessungen wie die Blende Bl. Die Stirnwandöffnung ist durch Celluloidfolien vakuumdicht gegen die Absorptionskammer abgeschlossen. Die Länge der Kammer kann durch Einschalten eines Verlängerungsstückes zwischen Zähler und Planschliff PS beliebig vergrößert werden, was sich vor allem bei Messungen an Wasserstoff als notwendig erwies. Die zu den Fig. 5, 6, 7 und 8 gehörigen Längen des Absorptionsweges betragen 10,50, 5,80, 2,72 und 2,72 cm.

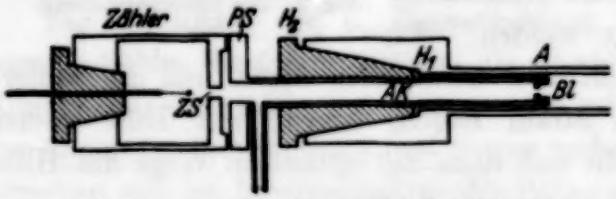


Fig. 3. Absorptionskammer mit Zähler.

f) Messung des Absorptionskoeffizienten. Bezeichnen wir mit J_0 die Intensität ohne Absorber, mit J die Intensität der geschwächten Strahlung, so gilt für eine monochromatische Strahlung das Schwächungsgesetz:

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu \cdot l \cdot p/p_0} .$$

Dabei bedeutet μ den Absorptionskoeffizienten, l die Länge der Gaskammer, p den Druck in der Gaskammer (reduziert auf 0^0) und p_0 den Normaldruck von 760 mm Hg. Die Anordnung der Absorptionskammer gestattete, bei fest eingestellter Kammerlänge Absorptionskoeffizienten durch Variation des Gasdruckes zu bestimmen. Dabei erwies es sich als notwendig, die Strahlung im wesentlichen auf nicht mehr als die Hälfte zu schwächen, da sonst die Messung des Einzelpunktes zu viel Zeit beansprucht hätte. Bei zu langer Meßdauer fielen die Schwankungen der Röhrenintensität

schon merklich ins Gewicht. Die in § 5 angegebenen Absorptionskoeffizienten sind Mittelwerte aus durchschnittlich 20 Meßpunkten mit einer Gesamtzahl von rund 30000 Teilchen, so daß der Meßfehler den Betrag von 1% nicht überschreiten dürfte.

g) Zählanordnung. Intensitätsmaß einer Spektrallinie ist die Zahl der pro Zeiteinheit (etwa pro Minute) im Zähler auftretenden Stromimpulse. Diese Stromimpulse können sowohl mit einem Fadenelektrometer beobachtet als auch über einen Dreiröhrenverstärker mit Hilfe eines mechanischen Addierwerkes automatisch registriert werden. Zählgeschwindigkeiten von durchschnittlich 150 Impulsen pro Minute wurden nicht überschritten. Unter Einhaltung dieser maximalen Zählgeschwindigkeit arbeitet die automatische Registrierung fehlerfrei.

§ 4. Die K_α-Emissionslinien von Kohlenstoff und Bor, $\lambda = 44{,}5$ bzw. 68 Å.

Um Absorptionskoeffizienten möglichst zuverlässig bestimmen zu können, ist es vor allem notwendig, daß die zur Absorption gelangende Strahlung hohe spektrale Reinheit besitzt. Wie weitgehend diese Forderung erfüllt werden konnte, geht aus der Fig. 4 hervor, in der die Intensität der K_α-Eigenstrahlung von Bor und Kohlenstoff gemessen in Impulsen pro Minute als Funktion der Wellenlänge aufgetragen ist. Die K_α-Emissionslinie von Kohlenstoff wurde dabei aufgenommen bei einer Röhrenstromstärke von 1 mA und einer Röhrenspannung von 1000 Volt. Die entsprechenden Daten für die Bor K_α-Emissionslinie sind 2 mA und 3000 Volt. Feinstrukturen dieser Linien, wie sie in der Literatur teilweise behauptet wurden[1]), konnten in erster und zweiter Ordnung nicht beobachtet werden, obgleich die Anregungsbedingungen verschiedentlich stark variiert wurden. Bei den angegebenen Anregungsbedingungen fehlt auf der langwelligen und der kurzwelligen Seite der Linien ein Untergrund praktisch vollkommen, so daß die Linien selbst durch Sekundärerscheinungen nicht verfälscht

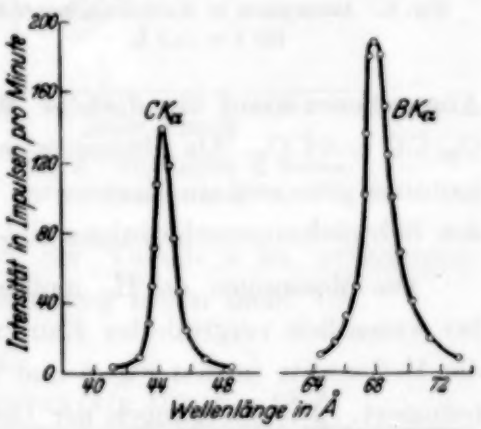


Fig. 4. Die K_α-Emissionslinien von Kohlenstoff und Bor.

[1]) G. Bazzoni, L. Faust u. B. Weatherby, Phys. Rev. **33**, 1101, 1929; vgl. M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930.

sein können. Die Absorption erfolgt, wie die logarithmische Darstellung in § 5 zeigt, nach einem strengen Exponentialgesetz.

Die Halbwertsbreite der Linien in Fig. 4 ist relativ groß und beträgt 1,6 Å für die CK_α-Linie bzw. 2,0 Å für die Bor-K_α-Linie. Dies ist nicht auf die Geometrie der Anordnung oder einen Einfluß des Gitters zurückzuführen, sondern ist im Charakter dieser ultraweichen Linien begründet[1]).

§ 5. *Meßergebnisse.*

Fig. 5 gibt den Absorptionsverlauf für die Wellenlänge $\lambda = 44{,}5$ Å und die Absorber H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8. Fig. 6 gibt den

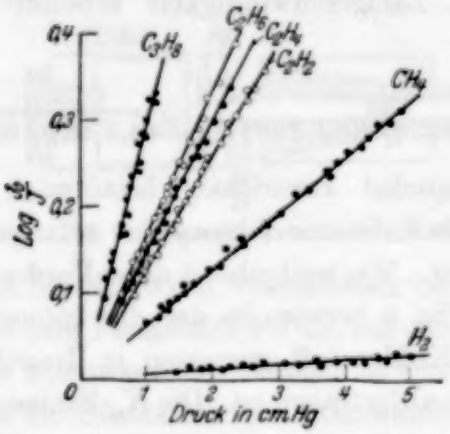


Fig. 5. Absorption in Kohlenwasserstoffen für $\lambda = 44{,}5$ Å.

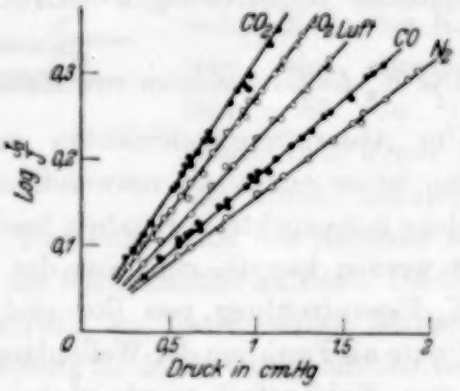


Fig. 6. Absorption in Gasen für $\lambda = 44{,}5$ Å.

Absorptionsverlauf für dieselbe Wellenlänge und die Absorber Luft, N_2, O_2, CO und CO_2. Als Abszisse ist aufgetragen der Druck in der Absorptionskammer gemessen in Zentimeter Hg und als Ordinate der Logarithmus des Schwächungsverhältnisses J_0/J.

Die Messungen an H_2 mußten wegen der geringen Absorbierbarkeit bei wesentlich vergrößerter Kammerlänge durchgeführt werden, doch sind die Meßpunkte in den Fig. 5 und 7 für H_2 auf die normale Kammerlänge reduziert. Die Steigungen der Geraden sind also direkt miteinander vergleichbar und dem Absorptionskoeffizienten proportional.

Die unter Heranziehung aller Meßpunkte errechneten Massenabsorptionskoeffizienten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Trotz der Verschiedenheit der Meßmethoden zeigen die Werte der Tabelle 1, soweit Vergleichsmöglichkeiten bestehen, gute Übereinstimmung.

---

[1]) M. Söderman, ZS. f. Phys. **65**, 656, 1930; R. Glocker, Phys. ZS. **33**, 963, 1932.

Tabelle 1.

Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ für $\lambda = 44{,}5$ Å.

Absorber	Eigene Messungen	Messungen anderer Autoren	
		Kurtz[1])	Dershem-Schein[2])
Luft	5100 ± 100	4650 ± 200	5350 ± 60
O_2	5650 ± 60	6000 ± 200	5765 ± 150
N_2	3790 ± 50	3800 ± 200	3850 ± 50
CO	4300 ± 50	4450 ± 300	—
CO_2	4740 ± 50	4900 ± 300	4780 ± 70
H_2	1000 ± 15	—	—
CH_4	1540 ± 20	—	—
C_2H_2	1920 ± 20	—	—
C_2H_4	1930 ± 20	—	—
C_2H_6	1940 ± 20	2200 ± 100	—
C_3H_8	2360 ± 25	—	—

Fig. 7 und 8 geben die logarithmische Darstellung des Absorptionsverlaufes in denselben Gasen wie oben, jedoch für die Wellenlänge $\lambda = 68$ Å.

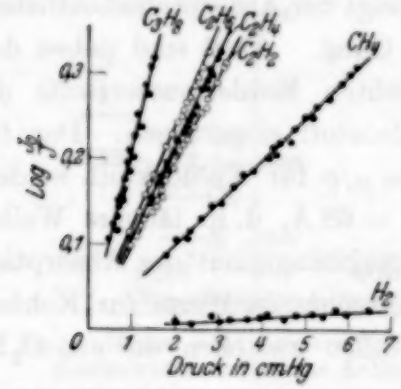


Fig. 7. Absorption in Kohlenwasserstoffen für $\lambda = 68$ Å.

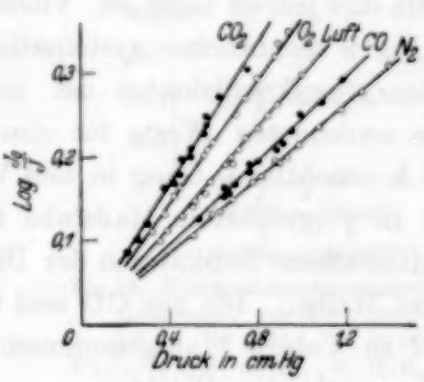


Fig. 8. Absorption in Gasen für $\lambda = 68$ Å.

Die Massenabsorptionskoeffizienten sind der Tabelle 2 zu entnehmen. Messungen anderer Autoren für diese Strahlung liegen nicht vor.

Tabelle 2.

Massenabsorptionskoeffizienten μ/ϱ für $\lambda = 68$ Å.

Absorber	μ/ϱ	Absorber	μ/ϱ
Luft	14 600 ± 250	H_2	2980 ± 30
O_2	16 250 ± 200	CH_4	4430 ± 50
N_2	10 900 ± 150	C_2H_2	5460 ± 55
CO	12 380 ± 150	C_2H_4	5520 ± 55
CO_2	13 590 ± 150	C_2H_6	5580 ± 55
		C_3H_8	6730 ± 70

[1]) H. Kurtz, Ann. d. Phys. **85**, 529, 1928.
[2]) E. Dershem u. M. Schein, Phys. Rev. **37**, 1238, 1931.

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 zeigt, daß beim Übergang von kürzeren Wellen zu längeren Wellen alle Absorptionskoeffizienten in annähernd demselben Verhältnis angewachsen sind. Während für $\lambda = 44{,}5$ Å die Massenabsorptionskoeffizienten der Kohlenwasserstoffe C_2H_2, C_2H_4 und C_2H_6 sich nicht merklich voneinander unterscheiden, zeigen sich für $\lambda = 68$ Å deutliche Unterschiede.

§ 6. Diskussion der Meßergebnisse.

Unter der Annahme, daß das molekulare Absorptionsvermögen sich additiv aus dem der Komponenten zusammensetzt, kann der Absorptionskoeffizient des Kohlenstoffs aus seinen Verbindungen errechnet werden dadurch, daß man die gemessenen Werte für H_2 bzw. O_2 zugrundelegt und als bindungsunabhängig annimmt. Man hat dann für den Absorptionskoeffizienten des Kohlenstoffs immer denselben Wert zu erwarten, gleichgültig, aus welcher Verbindung er abgeleitet ist. Wie die Tabelle 3 zeigt, trifft dies jedoch nicht zu. Vielmehr zeigt der Absorptionskoeffizient den aus Fig. 9 ersichtlichen systematischen Gang. Dort sind neben den Massenabsorptionskoeffizienten der untersuchten Kohlenwasserstoffe die aus ihnen errechneten Werte für den Kohlenstoff eingetragen. Der für $\lambda = 44{,}5$ Å ersichtliche Gang in den Werten μ/ϱ für Kohlenstoff wiederholt sich in vergrößertem Maßstabe für $\lambda = 68$ Å, d. h. längere Wellen sind empfindlichere Indikatoren der Bindungsabhängigkeit der Absorption als kürzere Wellen. Die aus CO und CO_2 errechneten Werte für Kohlenstoff sind in Tabelle 3 aufgenommen, sie fallen zwischen die aus C_2H_6 und C_3H_8 errechneten Werte.

Tabelle 3. Absorptionsvermögen von Kohlenstoff.

Absorber	μ/ϱ von C		Atomarer Absorptionskoeffizient μ_a von C	
	$\lambda = 44{,}5$ Å	$\lambda = 68$ Å	$\lambda = 44{,}5$ Å	$\lambda = 68$ Å
CH_4	1720	4910	$0{,}34 \cdot 10^{-19}$	$0{,}97 \cdot 10^{-19}$
C_2H_2	2000	5650	0,398	1,118
C_2H_4	2090	5950	0,41	1,178
C_2H_6	2180	6230	0,43	1,234
C_3H_8	2660	7550	0,527	1,495
CO	2500	7240	0,495	1,433
CO_2	2310	6530	0,46	1,293

Aus dem additiv errechneten Absorptionsvermögen von Kohlenstoff lassen sich für die untersuchten Verbindungen Aussagen darüber gewinnen, in welchem Maße die Komponenten der Verbindungen an dem Zustande-

kommen der verschiedenen Absorptionskoeffizienten von Kohlenstoff beteiligt sind. Die Kohlenwasserstoffe werden hierfür in zwei Gruppen unter folgenden Gesichtspunkten zusammengefaßt:

Gruppe 1. Verbindungen mit konstantem Kohlenstoffanteil und variablem Wasserstoffanteil im Molekül. Es sind dies: C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6.

Gruppe 2. Verbindungen mit variablem Kohlenstoffanteil im Molekül. Es sind dies CH_4, C_2H_6 und C_3H_8.

Tabelle 4 gibt die für diese beiden Gruppen additiv errechneten Absorptionskoeffizienten für Kohlenstoff. Die Kohlenstoffwerte der Gruppe 1

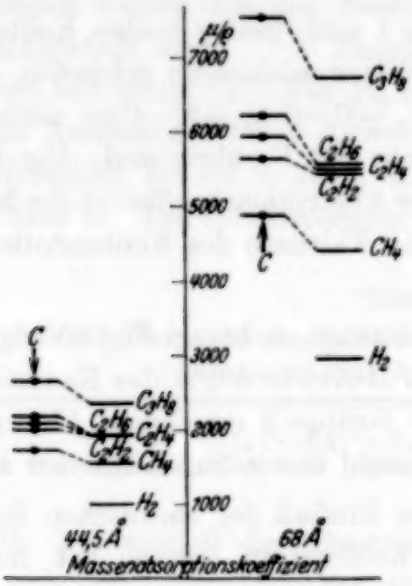


Fig. 9. Massenabsorptionskoeffizienten von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoff.

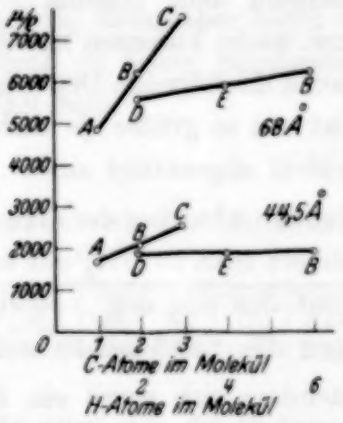


Fig. 10. Massenabsorptionskoeffizienten von Kohlenstoff aus den Verbindungen: A: CH_4, B: C_2H_6, C: C_3H_8 Gruppe 2. D: C_2H_2, E: C_2H_4, B: C_2H_6 Gruppe 1.

mit zwei Kohlenstoffatomen im Molekül unterscheiden sich nur wenig voneinander. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen rund 4%.

Tabelle 4. Massenabsorptionskoeffizienten von C.

Absorber		Gruppe 1			Gruppe 2		
		C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
μ/ϱ von C	für $\lambda = 44{,}5$ Å	2000	2090	2180	1720	2180	2660
	für $\lambda = 68$ Å	5650	5950	6230	4910	6230	7550

Wesentlich anders verhalten sich die Kohlenstoffwerte der Gruppe 2. Die Abweichungen vom Mittelwert betragen rund 20%, also das Fünffache der Abweichungen in Gruppe 1. Fig. 10 stellt diese Zusammenhänge innerhalb der einzelnen Gruppen für $\lambda = 44{,}5$ bzw. 68 Å dar. Als Ordinate sind jeweils die Massenabsorptionskoeffizienten von Kohlenstoff aufgetragen,

und zwar für Gruppe 1 als Funktion der im Molekül vorhandenen H-Atome, für Gruppe 2 als Funktion der im Molekül vorhandenen C-Atome.

Wie sich zeigt, wächst für die einzelnen Gruppen das Absorptionsvermögen des Kohlenstoffs innerhalb der Fehlergrenzen linear mit der Anzahl der im Molekül vorhandenen H-Atome und linear mit der Anzahl der im Molekül vorhandenen C-Atome. Insbesondere zeigt die größere Steigung der Linien ABC verglichen mit DEB, daß das additiv errechnete Absorptionsvermögen des Kohlenstoffs im wesentlichen abhängt von der Anzahl der im Molekül gebundenen Kohlenstoffatome.

Die in den Absorbern der Gruppe 1 enthaltenen beiden Kohlenstoffatome sind mit drei, zwei bzw. einer Valenz aneinander gebunden, so daß entsprechend dem Schema —C≡C—, =C=C=, ≡C—C≡ noch zwei, vier bzw. sechs Valenzen zur Absättigung mit H_2 übrig sind. Fig. 10 läßt somit auch die folgende Deutung zu: Der Absorptionskoeffizient des Kohlenstoffs ist um so größer, je mehr die vier Valenzen des Kohlenstoffs durch Wasserstoff abgesättigt sind.

Was die Absorber der Gruppe 2 anbelangt, so besagt Fig. 10 folgendes: Substituiert man in CH_4 ein bzw. zwei H-Atome durch das Radikal CH_3, so nimmt das aus den Absorbern der Gruppe 2 errechnete Absorptionsvermögen des Kohlenstoffs mit der Anzahl dieser Substitutionen zu.

Nachdem sich somit ein deutlicher Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten des Kohlenstoffs ergeben hat, muß die oben gemachte Annahme der Bindungsunabhängigkeit der μ/ϱ-Werte für H_2 und O_2 aufgegeben werden. Inwieweit dadurch die μ/ϱ-Werte des Kohlenstoffs in den Tabellen 3 und 4 beeinflußt werden, kann nicht gesagt werden.

§ 7. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge.

Colvert[1]) stellt seine mit kristallzerlegter Strahlung im Gebiet von 0,5 bis 3 Å an verschiedenen Absorbern gewonnenen Absorptionskoeffizienten dar durch Ausdrücke der Form:

$$\mu/\varrho = c \cdot \lambda^x,$$

wobei c eine Materialkonstante bedeutet. Der Exponent x von λ liegt für die verschiedenen Absorber zwischen den Grenzen $2{,}77 < x < 2{,}92$. Die umfassende Arbeit von Jönsson[2]) im Gebiet von 0,5 bis 12 Å erbringt

[1]) W. W. Colvert, Phys. Rev. **36**, 1619, 1930.
[2]) E. Jönsson, Dissertation Uppsala, 1928.

den gesicherten Nachweis, daß zwischen $\log \mu/\varrho$ und $\log \lambda$ für einen größeren Wellenlängenbereich kein linearer Zusammenhang besteht, d. h. daß der Exponent von λ selbst eine noch unbekannte Funktion der Wellenlänge ist. Wörnle[1]) stellt mit kristallzerlegter Strahlung und Ionisationskammer eine Abnahme des Exponenten von λ von dem Wert 3 auf 2,8 im Gebiet von 2 bis 10 Å fest. Holweck[2]) findet für H_2, N_2 und O_2, sowie für Celluloid mit gefilterter Strahlung im Bereich von 44 bis 88 Å ein $\lambda^{2,5}$-Absorptionsgesetz. Auch aus meinen Messungen ergibt sich unter der Annahme eines Exponentialgesetzes der Exponent von λ zu 2,5. Dieser Mittelwert von 2,50 ist gewonnen worden aus den Messungen an den Gasen, die in Tabelle 5 zusammengestellt sind. Die Einzelwerte weichen unter sich und vom Mittelwert nur wenig ab. Nur H_2 macht mit dem Exponenten 2,58 eine merkliche Ausnahme. Diese Abweichung des H_2 kann aber nicht durch einen Meßfehler erklärt werden, sondern muß in einer Sonderstellung dieses Gases im Absorptionsvorgang begründet sein.

Tabelle 5.

Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge, gemessen für $\lambda = 44{,}5$ und 68 Å.

Absorber . . .	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	Luft	N_2	O_2	CO	CO_2
Exponent von λ	2,58	2,50	2,48	2,48	2,50	2,48	2,485	2,50	2,50	2,50	2,49

§ 8. Die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Ordnungszahl des Absorbers.

Kurtz[3]), Dershem und Schein[4]) bestimmen für die Wellenlänge $\lambda = 44{,}5$ Å den atomaren Absorptionskoeffizienten zu

$$\mu_a = c \cdot Z^{4,4 \pm 0,4},$$

wobei als Absorber die Gase N_2, O_2 und CO_2 benutzt wurden. Dabei ist der Absorptionskoeffizient für C errechnet aus CO_2 unter der Annahme, daß das Absorptionsvermögen des Kohlenstoffs von der chemischen Bindung unabhängig sei, was jedoch nach den Ergebnissen des § 6 nicht mehr berechtigt erscheint. Aus meinen Messungen an N_2 und O_2 ergibt sich der Exponent von Z zu 4,0, und zwar übereinstimmend für die beiden Wellenlängen von 44,5 und 68 Å.

---

[1]) B. Wörnle, Ann. d. Phys. **5**, 475, 1930.

[2]) F. Holweck, De la lumière aux rayons X. Paris, Presses universitaires de France, 1927.

[3]) H. Kurtz, Ann. d. Phys. **85**, 529, 1928.

[4]) E. Dershem u. M. Schein, Phys. Rev. **37**, 1238, 1931.

Zusammenfassung. Mittels einer Zählmethode konnten an den ultraweichen K_α-Röntgenlinien von Kohlenstoff ($\lambda = 44{,}5$ Å) und Bor ($\lambda = 68$ Å) die Absorptionskoeffizienten der Gase H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, N_2, O_2, CO, CO_2 und der Luft mit einer Genauigkeit von 1% gemessen werden. Dabei ergab sich ein sehr deutlicher und systematischer Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten im Gebiete dieser sehr weichen Strahlung. Das Z^4- und $\lambda^{2,5}$-Absorptionsgesetz kann in dem angegebenen Wellenlängenbereich auf Grund dieser Messungen als gesichert gelten. Wasserstoff verhält sich abweichend, für ihn liegt der Exponent von λ merklich höher.

Dem Vorstand des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Geiger sowie Herrn Prof. Dr. Ch. Gerthsen, jetzt in Gießen, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für ihre stets fördernde Anteilnahme. Ferner danke ich Herrn Dr. H. Fesefeldt für mannigfache Hilfe und stetes Interesse.

Zu danken habe ich außerdem der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie der Helmholtzgesellschaft, die durch Leihgaben (Hochspannungsmaschine u. a.) an Herrn Prof. Dr. H. Geiger die Durchführung dieser Messungen ermöglichten.

Brechung von Röntgenstrahlen an Glas.

Von **Georg Orbán** in Pécs (Ungarn).

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 15. August 1933.)

Es wird im ersten Teil dieser Arbeit die Abhängigkeit des Brechungsindexes der Röntgenstrahlen von dem Einfallswinkel und die Existenz einer reellen gebrochenen Welle im Bereiche der sogenannten Totalreflexion auf Grund der Theorie der inhomogenen Wellen nachgewiesen. Im zweiten Teil wird ein neues Verfahren zur Untersuchung der Spiegelung und Brechung der Röntgenstrahlen beschrieben. Die Gültigkeit des Snelliusschen Brechungsgesetzes, d. h. die Konstanz des Brechungsindexes wurde an einem Glasprisma für die Wellenlänge 1,54 Å in dem Glanzwinkelbereich 16′ 54″ bis 4°, wo die Deviation sich von 519″ bis 26,1″ änderte, mit dem Fehler $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ nachgewiesen. Das mit der Prismenmethode ermittelte $\delta = (8{,}83 \pm 0{,}02) \cdot 10^{-6}$ war um 10% größer, als der nach der klassischen Dispersionstheorie berechnete Wert.

1. Teil. Theoretische Betrachtungen über die Änderung des Brechungsindexes der Röntgenstrahlen mit dem Einfallswinkel.

Die Untersuchungen über die Reflexion der Röntgenstrahlen haben ergeben, daß es für Röntgenstrahlen keinen scharf definierten Grenzwinkel der Totalreflexion gibt, sondern daß bei Glanzwinkeln, die kleiner als der mit dem Brechungsexponenten $n = 1 - \delta$ berechnete Grenzwinkel $\varepsilon_0 = \sqrt{2\delta}$ sind, die einfallende Energie nicht vollständig reflektiert wird. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Absorption der Röntgenstrahlen, deren Einfluß, wie zuerst Prins gezeigt hat, durch Einführung des komplexen Brechungsindexes

$$n = 1 - \delta - i\varkappa \tag{1}$$

berücksichtigt werden kann. $\varkappa$ bedeutet dabei den Wellenabsorptionsindex, der mit dem gewöhnlichen Absorptionskoeffizienten durch die Beziehung $\frac{4\pi\varkappa}{\lambda} = \mu$ verbunden ist.

Nachdem es experimentell erwiesen wurde, daß bei der Reflexion der Röntgenstrahlen die Absorption berücksichtigt werden muß[1]) und die Resultate der Theorie der inhomogenen Wellen anzuwenden sind, ist es zu erwarten, daß die Folgen dieser Theorie auch bei der Brechung sich äußern werden.

---

[1]) Siehe darüber das Referat von E. Nähring in Phys. ZS. **31**, 401, 1930, ferner M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 34, 1931. Von den neueren Arbeiten seien erwähnt: W. Edwards, Phys. Rev. **37**, 339, 1931; H. Kiessig, Ann. d. Phys. (5) **10**, 715, 1931; E. Dershem u. M. Schein, ZS. f. Phys. **75**, 395, 1932; H. Steps, Ann. d. Phys. (5), **16**, 949, 1933.

Vor allem sei darauf hingewiesen, daß es wegen des Fehlens der wirklichen Totalreflexion, bei jedem Einfallswinkel immer eine reelle gebrochene Welle gibt. Die Intensität der gebrochenen Strahlen können wir mit Hilfe der Fresnelschen Formeln der gebrochenen Amplituden berechnen, wenn wir an Stelle des gewöhnlichen den komplexen Brechungsindex $n = 1 - \delta - i\varkappa$ einführen. Es muß weiter die Änderung des normalen Querschnittes der Strahlen und die der Fortpflanzungsgeschwindigkeit nach der Brechung auch in Rechnung gezogen werden, d. h. man muß mit dem Poyntingschen Vektor operieren.

Die Rechnung ergibt für den Durchlässigkeitskoeffizienten T bei kleinen Winkeln:

$$T = \frac{2aq}{1 + aq + \frac{1}{2}a^2}, \tag{2}$$

wo

$$\tfrac{1}{2}a^2 = q^2 - 1 + \sqrt{(q^2-1)^2 + k^2} \tag{3}$$

und

$$q = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2\delta}}, \quad k = \frac{\varkappa}{\delta}. \tag{4}$$

Hier ist ε der Winkel zwischen den einfallenden Strahlen und der spiegelnden Ebene (Glanzwinkel).

Fig. 1 nach (2) berechnet, stellt T als Funktion von q dar. Es wurde $k = 0{,}015$ gewählt, was unter anderen dem Verhalten von Cu $K\alpha$-Strahlung dem Glas gegenüber entspricht. Für kleine q-Werte ist das Eindringungsvermögen sehr gering, bei $q = 0{,}1$ ist der Durchlässigkeitskoeffizient nur $3^0/_{00}$, bei $q = 0{,}95$ beginnt die Kurve sehr steil zu werden, bei $q = 1$ ist $T = 0{,}286$ und bei $q = 1{,}1$ schon 0,83.

Bezüglich der Fortpflanzungsrichtung der durchgelassenen Röntgenstrahlenenergie gilt jene Forderung der Theorie der inhomogenen Wellen, daß das Snelliussche Brechungsgesetz für absorbierbare Strahlen nicht mehr gültig bleibt, sondern Brechungsindex und Absorptionsindex vom Einfallswinkel abhängig sind.

Bezeichnet man das mit dem Einfallswinkel veränderliche Verhältnis $\sin i/\sin r$ mit n_i, ferner das Verhältnis der Wellengeschwindigkeiten für homogene Wellen in den beiden Medien, d. h. den Wert von n_i für senkrechten Einfall mit n_0 und entsprechend die Absorptionskoeffizienten mit $\varkappa_i$ und $\varkappa_0$, so ist

$$n_i^2 = \tfrac{1}{2}\left[n_0^2(1-\varkappa_0^2) + \sin^2 i + \sqrt{4n_0^4\varkappa_0^2 + [n_0^2(1-\varkappa_0^2) - \sin^2 i]^2}\right], \tag{5}$$

$$\varkappa_i = \frac{n_0^2\varkappa_0}{n_i^2}. \tag{6}$$

Die Gleichungen (5) und (6) sind zuerst von Ketteler abgeleitet worden[1]), sie wurden bei Metallen mit sichtbarem Licht geprüft und bestätigt. Das Vorzeichen der Quadratwurzel muß in (5), damit man mit der Erfahrung im Einklang bleibt, immer positiv gewählt werden.

Führt man an Stelle von i den Glanzwinkel ε ein und schreibt man $n_i = 1 - \delta_\varepsilon$, $n_0 = 1 - \delta_0$ und an Stelle von $\varkappa_i$ $\varkappa_\varepsilon$, wo bekanntlich δ_ε, δ_0, $\varkappa_\varepsilon$

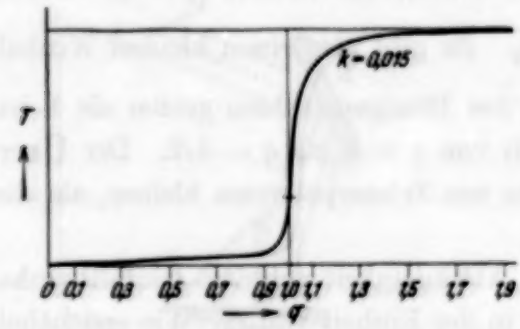


Fig. 1.
Durchlässigkeitsvermögen für Röntgenstrahlen an der Grenze von zwei Medien. Die Abszissen messen die Glanzwinkel in der Einheit des Grenzwinkels ε_0.

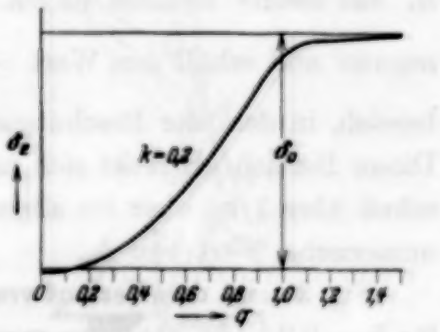


Fig. 2.
Die Änderung des Brechungsindexes der Röntgenstrahlen mit dem Glanzwinkel. Die Ordinaten geben $\delta_\varepsilon = 1 - n_i$ an.

und $\varkappa_0$ für Röntgenstrahlen kleine, echte Brüche sind, so wird (5) unter Vernachlässigung kleiner Größen zweiter und höherer Ordnung neben 1, die folgende Form annehmen:

$$1 - 2\,\delta_\varepsilon = \tfrac{1}{2}\left[1 - 2\,\delta_0 + \cos^2\varepsilon + \sqrt{4\,\varkappa_0^2 + [1 - 2\,\delta_0 - \cos^2\varepsilon]^2}\right].$$

Beschränkt man sich auf Winkel, die klein genug sind, damit die Näherung $\cos^2\varepsilon = 1 - \varepsilon^2$ noch annehmbar sei, so folgt:

$$\delta_\varepsilon = \tfrac{1}{4}\left[\varepsilon^2 + 2\,\delta_0 - \sqrt{(\varepsilon^2 - 2\,\delta_0)^2 + 4\,\varkappa_0^2}\right]. \tag{7}$$

Hier nimmt die Quadratwurzel stets einen negativen Wert an.

Schreibt man

$$2\,b = q^2 - 1 - \sqrt{(q^2 - 1)^2 + k^2} \tag{8}$$

und verwendet die Bezeichnungen von (4), so erhält man für (5) und (6) die einfachen Ausdrücke:

$$\delta_\varepsilon = \delta_0\,(1 + b), \quad \varkappa_\varepsilon = \varkappa_0\,(1 - 2\,b\,\delta_0). \tag{9}$$

An der Stelle $q = 1$ wird:

$$1 + b = 1 - \frac{k}{2}.$$

[1]) Siehe Handb. d. Phys. (Geiger-Scheel) Bd. XX, S. 207, 208 (Artikel W. König).

Da gemäß (7) bei jedem $\varepsilon \leqq \varepsilon_0\, n_i$ stets um einen endlichen Betrag größer als $\sin i$ ist, hat man im Bereiche der sogenannten Totalreflexion bei jedem Einfallswinkel eine reelle gebrochene Welle.

Wenn $q = k/2$ ist, dann wird $\delta = 0$ und $n_i = 1$. Der unter dem Glanzwinkel $\varepsilon = \frac{k}{2}\,\varepsilon_0$ einfallende Röntgenstrahl tritt also ohne Richtungsänderung in das zweite Medium hinein. Bei streifendem Einfall ($q = 0$) wird δ_e negativ und erhält den Wert $-\frac{k^2}{4}\,\delta_0$. Es gibt also einen kleinen Winkelbereich, in dem der Brechungsindex der Röntgenstrahlen größer als 1 ist. Dieser Bereich erstreckt sich nach (5) von $q = 0$ bis $q = k/2$. Der Überschuß über 1 ist aber im allgemeinen um Zehnerpotenzen kleiner, als der numerische Wert von δ_0.

Fig. 2 zeigt den Verlauf von δ in Abhängigkeit von dem Einfallswinkel für $k = 0{,}2$. Die Abszissen messen ε in der Einheit von ε_0. Wie ersichtlich ist bei $q = 1$ $\delta_e = 0{,}9\,\delta_0$, für größere q-Werte konvergiert δ rasch zu δ_0, schon bei $q = 1{,}3$ ist $\delta_e = 0{,}985\,\delta_0$. Bei q-Werten, die kleiner als 1 sind, unterscheidet sich δ_e alsbald wenig von $q^2\,\delta_0$. Bei $q = 0$ wird in der Figur $\delta_e = -0{,}01\,\delta_0$.

2. Teil.

Experimentelle Untersuchungen über die Brechung der Röntgenstrahlen an Glas.

Als sehr einfache Lösung der Aufgabe, Reflexion und Brechung mit monochromatischen Röntgenstrahlen zu untersuchen, wurde folgende Anordnung verwandt (s. Fig. 3): Dicht vor dem Spalt der Anordnung für die Seemannsche Lochkameramethode wurde ein rechtwinkliges Prisma befestigt. Die eine Hälfte des Spaltes S ist frei, die andere Hälfte ist dagegen durch das Prisma zugedeckt. Es kommt von K ein paralleles Bündel von größerem Querschnitte der Wellenlänge λ. Von diesem Bündel geht ein Teil durch die freie Spalthälfte ungehindert hindurch. Ein anderer Teil fällt unter dem Glanzwinkel ε auf die Prismafläche, wird dort entweder reflektiert oder gebrochen (s. weiter unten) und fällt dann neben dem direkten Strahl auf die, hinter S aufgestellte, photographische Platte.

Wird der Kristall aus der Lage α in die Lage β um den Winkel $\beta - \alpha = \omega$ gedreht (s. Fig. 4), dann wird der Einfallswinkel an der Prismenfläche je nach dem Sinne der Drehung $\varepsilon \pm \omega$ sein, wenn ε der Einfallswinkel vor der Drehung war. Aus der Figur ist zu ersehen, daß die Strahlen in der Lage 2 von einer anderen Stelle der Antikathode zum Prisma kommen. Das Merkmal der Methode ist also, daß das Prisma ruht und der einfallende Strahl gedreht wird.

Zur Kenntnis der Nullage stellt man mit Hilfe von einigen Probeaufnahmen den Reflexionsbereich fest. Ist der auf der photographischen Platte gemessene Abstand der reflektierten Spektrallinie von der dritten Linie (s. Fig. 4) $AR = a$, die senkrechte Entfernung des Spaltes von der

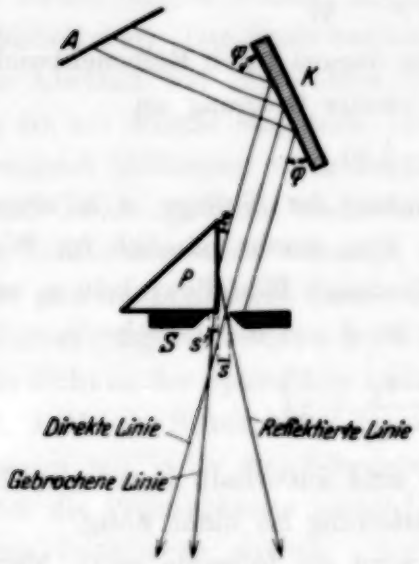


Fig. 3.

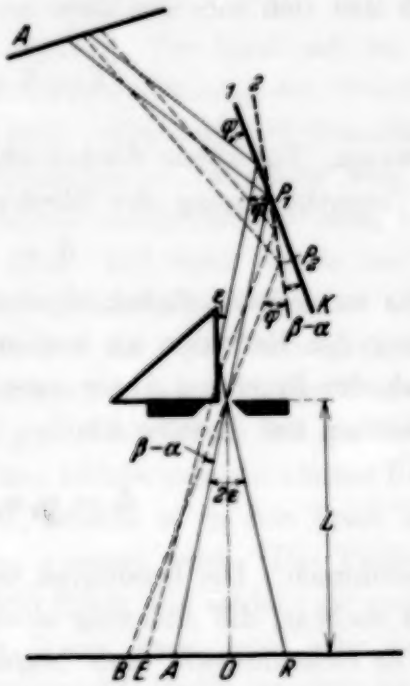


Fig. 4.

photographischen Platte L, und hat man an der Kreisteilung des Kristalltisches bei dieser Aufnahme einen gewissen Winkel α abgelesen, so entspricht der Nullage, je nachdem das Prisma auf der linken oder auf der rechten Seite des Spaltes steht, der Winkel:

$$\alpha_0 = \alpha \mp \frac{a}{2L}. \tag{10}$$

Sollen die Strahlen unter dem Glanzwinkel ε, bei welchem schon Brechung eintritt, an das Prisma einfallen, so muß der Kristall in die Lage $\beta = \alpha_0 + \varepsilon$ gedreht werden. Man kann den Winkel $\varepsilon = \beta - \alpha_0$ gemäß Fig. 4 auf der photographischen Platte ausmessen, indem man zwei Aufnahmen auf dieselbe Platte macht. Es sind in Fig. 4 R die reflektierte Linie, die bei Kristallage 1 zu der auf A fallenden direkten Spektrallinie gehört, O die Mitte des Abstandes AR, B die bei Kristallage 2 einfallende direkte Spektrallinie, E die zu ihr gehörige gebrochene Linie. Verwendet man die Bezeichnungen $BO = b$ und $BE = e$, dann ist bei kleinen Winkeln

$\varepsilon = b/L$ und der Winkel der Deviation bei der Brechung in der Lage 2 $\eta = e/L$. Die Bestimmung von ε aus der Messung an der photographischen Platte hat den Vorteil, daß man keine sehr ebenen Kristallplatten benutzen muß.

δ läßt sich nun aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz

$$1 - \delta = \frac{\cos \varepsilon}{\cos (\varepsilon - \eta)} \tag{11}$$

bestimmen. Für kleine Winkel erhält man daraus durch Reihenentwicklung und Vernachlässigung der Glieder von vierter Ordnung an

$$\delta = \eta (\varepsilon - \tfrac{1}{2} \eta). \tag{12}$$

Es ist weiter möglich, δ ohne Kenntnis der Nullage, d. h. ohne Benutzung der Reflexion zu bestimmen. Man macht nämlich im Winkelbereich der Brechung unter zwei verschiedenen Einfallswinkeln ε_1 und ε_2 Aufnahmen auf dieselbe Platte. Dann ist δ aus der Gleichung

$$\delta = \eta_1 \eta_2 \left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\eta_1 - \eta_2} + \frac{1}{2} \right] \tag{13}$$

zu bestimmen. Die benötigten Größen sind außerhalb L auf der Platte direkt meßbar, die Ablesung einer Kreisteilung ist nicht nötig.

Die Gesamtansicht einer Aufnahme wird die folgende sein: Man hat zunächst alle Spektrallinien durch Spalt S direkt abgebildet, die in der Strahlung der Antikathode enthalten sind und in das eingestellte Gebiet fallen; neben diesen Linien erscheinen — unter ihren variierenden, den Einfallswinkeln und den δ-Werten entsprechenden Deviationen — die zugehörigen gebrochenen Linien. Ist der Glanzwinkel irgendeiner Linie so klein, daß Reflexion eintritt, so erhalten wir von dieser Linie statt der gebrochenen eine reflektierte. Die reflektierten Linien gewinnt man durch Spiegelung um die Nullinie.

Die Apparatur. Die experimentellen Untersuchungen wurden mit einem großen Universalspektrometer von H. Seemann durchgeführt. Die Konstruktionsprinzipien dieses Präzisionsgerätes sind von H. Seemann[1]) in dieser Zeitschrift beschrieben worden. Der Abstand Spalt-Platte ist bei diesem Tubusspektrometer sehr bequem meßbar, er betrug 497 mm, konnte aber durch Verlängerung des Kamerahauptrohres auf 1473 mm vergrößert werden. Als Strahlenquelle diente eine zerlegbare Philipps-Metallröntgenlampe Modell B in der Seemannschen Umbauausführung. Das Evakuieren der Röhre geschah mit einer Gaedeschen Kapselpumpe

[1]) H. Seeman, ZS. f. Phys. **61**, 418ff. 1930.

als Vorvakuumanlage und mit einer vierstufigen Quecksilberdiffusionspumpe nach Gaede.

Das Meßverfahren bei den Wellenlängenbestimmungen mit dem Tubusspektrographen hat Axel Larsson[1]) ausführlich erörtert. Hier ist also nur die Beschreibung der Justierung des Prismas nötig.

Die Justierung des Prismas und des Spaltes. Der Spalt saß am Ende einer 10 cm langen Röhre, die in die vordere Öffnung des Tubus einzuschieben war. Der Spalt bestand aus zwei keilförmigen Wolframbacken, deren Abstand mit Hilfe eines Schraubenringes zu verändern war. Der Ring ist am Rande eingeteilt, ein Skalenteil entspricht 0,01 mm, so daß tausendstel Millimeter noch schätzbar sind. Der Spalt wurde auf etwa 0,5 mm Breite geöffnet und ein kleines rechtwinkliges Prisma auf der einen Hälfte dermaßen befestigt, daß ein Teil der Spaltöffnung zugedeckt wurde und die brechende Kante ungefähr parallel mit dem Spalt war. Bei der Befestigung des Prismas muß darauf geachtet werden, daß die Prismenfläche dicht an der Spaltebene anliegt. Dann nimmt man ein dünnes Kartonblatt, z. B. ein Stück einer Visitenkarte, schiebt es in den Spalt hinein, der dann mit Hilfe des Schraubenringes verengt wird. Das Papierblatt richtet die Prismenkante parallel mit dem Spalt und schiebt sie gegen die andere Spaltbacke zurück. Auf diese Weise kann man sehr bequem das gebrochene Strahlenbündel auf eine gewünschte Breite einschränken, falls dies durch die Absorption in dem Prisma selbst nicht erreicht wird. Dann wird der Spalt geöffnet und die gewünschte Breite des direkten Strahlenbündels eingestellt. Bei den unten beschriebenen Experimenten war die freie Spaltbreite s unter Mikroskop gemessen 0,005 mm, der durch das Prisma verdeckte Teil s' war 0,01 mm breit.

Die Parallelstellung des Spaltes mit den Netzebenen des Kristalls erfolgt auf folgende Weise: Man stellt den Kristall in den Reflexionsbereich des Prismas ein, richtet den Spalt ungefähr vertikal und macht eine Aufnahme. Ist der Spalt mit den Atomebenen nicht parallel, so wird auch die reflektierte Linie mit der direkten Linie nicht parallel sein. Vollkommen parallel können sie natürlich nie sein, da die Linien immer etwas gekrümmt sind. Richtig ist die Einstellung dann, wenn der Abstand zwischen der direkten und der reflektierten Linie, am oberen Ende und am unteren Ende der Linie gemessen, der gleiche ist (man setzt dabei entsprechend den Forderungen des Versuches natürlich voraus, daß die Achse des Tubus auf den Atomebenen senkrecht steht und die Brennfleckmitte in der

[1]) A. Larsson, Phil. Mag. (7) **3**, 1136, 1927.

gleichen horizontalen Ebene liegt, wie die Tubusachse). Die Einstellung wird sehr erleichtert, wenn man am Rande des Tubus eine Teilung mit Nonius hat und ist sehr genau durchführbar, wenn man an der Prismenfläche eine vertikale Skale spiegeln läßt und das Spiegelbild mit Fernrohr beobachtet. Man macht Probeaufnahmen, liest die Skale ab und interpoliert die richtige Lage.

Das verwendete Prisma war ursprünglich das Vergleichsprisma eines optischen Spektroskopes. Die Hypothenusenfläche und die Grundflächen wurden zu passenden Dimensionen abgeschliffen. Die Dichte des Prismas wurde mit Pyknometer mehrmals sorgfältig bestimmt. Unter Berücksichtigung der Dichte des Wassers bei Versuchstemperatur und nach Reduktion der Messungen auf Vakuum wurde für die Dichte des Prismas der Wert

$$2{,}524 \pm 0{,}004$$

erhalten. Ein Glas von dieser Dichte dürfte wohl Kron- oder Bor-Kronglas sein.

Korrektionen. Der aus der Gleichung $\eta = e/L$ berechnete Deviationswinkel bedarf immer einer Korrektion, einerseits wegen der Verschiebung derjenigen Strahlen, die durchs Prisma gehen, gegenüber den direkt durchgehenden, andererseits wegen der Eindringung der Strahlen ins Prisma. Die erste Korrektion ist gleich dem Abstande der brechenden Kante von der Mitte des offenen Spaltes, d. h. ist $s/2$. Die Verschiebung der Linienmitte infolge der Absorption habe ich für die hier folgenden Verhältnisse durch graphische Integration der Intensitäten der durch jedes Element des Spaltes s durchgehenden divergenten und im Prisma in verschiedenem Maße absorbierten elementaren Teilbündel zu

$$\frac{0{,}624 \sin(\varepsilon - \eta)}{\mu} \tag{14}$$

berechnet (μ bedeutet den Absorptionskoeffizienten). Beide Korrektionen sind zu e zu addieren. Das durch e/L bestimmte η ist also um

$$\Delta\eta = \frac{1}{L}\left(\frac{s}{2} + \frac{0{,}624 \sin(\varepsilon - \eta)}{\mu}\right) \tag{15}$$

zu vergrößern.

Einer weiteren Korrektion bedarf η wegen der geringfügigen Brechung beim Austritt aus dem Prisma in die Luft. In unserem Falle, wo der Einfallswinkel i an der zweiten brechenden Fläche des Prismas klein ist, wird diese Korrektion $\Delta_1\eta = i\delta$. Das Vorzeichen von $\Delta_1\eta$ ist ebenfalls positiv.

Für $\delta = 9 \cdot 10^{-6}$ und $i = 4^0$ beträgt die Korrektion z. B. 0,12″. Sie wurde wegen ihrer Kleinheit vernachlässigt.

Durchführung der Messungen. Alle Aufnahmen wurden in der ersten Ordnung der Cu $K\alpha$-Linien gemacht. Zur Monochromatisierung diente ein Kalkspatkristall. Der Winkel ε wurde stets aus der Drehung des Kristalls bestimmt. Ausgemessen wurden die Platten mit einem Zeiss-Komparator nach Abbe von älterem Typus. Die Lage der gebrochenen $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ ist meistens von der $K\alpha_1$ aus gemessen worden. Deswegen ist der Abstand der Linien $K\alpha_1 - K\alpha_2$ genau bestimmt worden. Messungen an 12 Platten haben für diesen Abstand als Mittelwert 0,3255 mm ergeben, was bei 497 mm Tubuslänge 135,1″ entspricht. Das liefert für den Wellenlängenunterschied 3,837 X. Dieser Wert steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den neueren Messungen von Siegbahn-Erikson und Wennerlöf[1]). Die Genauigkeit der Abstandsbestimmungen der gebrochenen Linien hing sehr von ihrer Schärfe ab. Sie sank mit abnehmendem Glanzwinkel von 0,002 mm allmählich auf 0,01 mm herab.

Versuchsergebnisse. Für die Bestimmung der Nullage wurden ständig Reflexionsaufnahmen gemacht. Fig. 5 zeigt eine solche Aufnahme in 6,3facher Vergrößerung. Fig. 6 und 7 geben Brechungsaufnahmen wieder. Fig. 6 zeigt die Brechung des Cu $K\alpha$-Dubletts in zwei verschiedenen Kristalllagen. Bei der Aufnahme der Fig. 7 wurde der Spalt so weit verengt, bis die gebrochenen Linien fast so intensiv wurden, wie die direkten. Die Aufnahme zeigt überaus feine gebrochene Linien nebst beträchtlichem Auflösungsvermögen der Anordnung. Der größte Glanzwinkel, bei dem die gebrochene Cu $K\alpha$-Linie noch getrennt erschien, war $3^0\,52'\,45''$ mit der Deviation 26,1″. Die Einstellung auf größere Glanzwinkel war bei der verwendeten 497 mm Tubuslänge übrigens wegen der Dimensionen des Tubusdurchmessers unmöglich. Eine Aufnahme wie Fig. 6 ermöglicht es, δ, ohne Kenntnis des ε, allein aus den Angaben der Platte zu bestimmen. Die hier mitgeteilten Ergebnisse sind jedoch alle durch Benutzung der mit dem Teilkreis bestimmten ε-Werte berechnet worden.

Zur Prüfung des Snelliusschen Brechungsgesetzes sind im Glanzwinkelbereich 16′ 54″ bis $3^0\,52'\,45''$ Aufnahmen gemacht worden. Tabelle 1 enthält die Resultate der Brechungsaufnahmen. Fünf Daten, die mit * vermerkt wurden, beziehen sich auf die Wellenlänge Cu $K\alpha_2$, alle übrigen auf $K\alpha_1$. Jene Daten, wo die Platte in 1473 mm Entfernung war, sind mit † vermerkt, bei den übrigen war die Plattenentfernung 497 mm. e ist der

[1]) M. Siegbahn, l. c. S. 175.

Abstand direkte Linie — gebrochene Linie in tausendstel Millimeter und η sein Winkelwert. $\Delta\eta$ ist die Korrektion gemäß Gleichung (15); eingesetzt

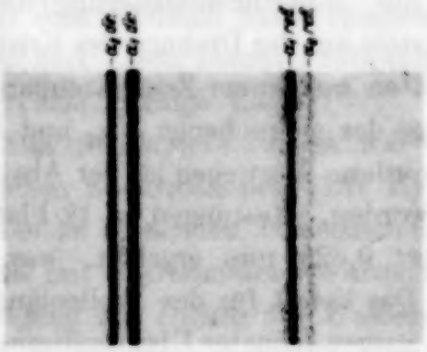


Fig. 5.
Spiegelung des Cu $K\alpha$-Dubletts an Glas. Glanzwinkel für $K\alpha_1$ 9′ 1″, für $K\alpha_2$ 11′ 16″. Vergrößerung: 6,3.

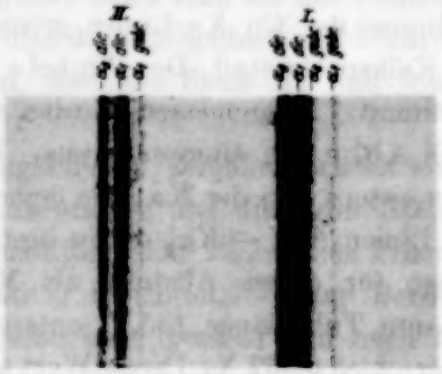


Fig. 6.
Brechung des Cu $K\alpha$-Dubletts im Glas. Glanzwinkel für α_1 in der Lage I 31′42″, in der Lage II 51′43″. Die gebrochenen α_2-Linien fallen auf die direkten α_1-Linien. Vergrößerung: 6,3.

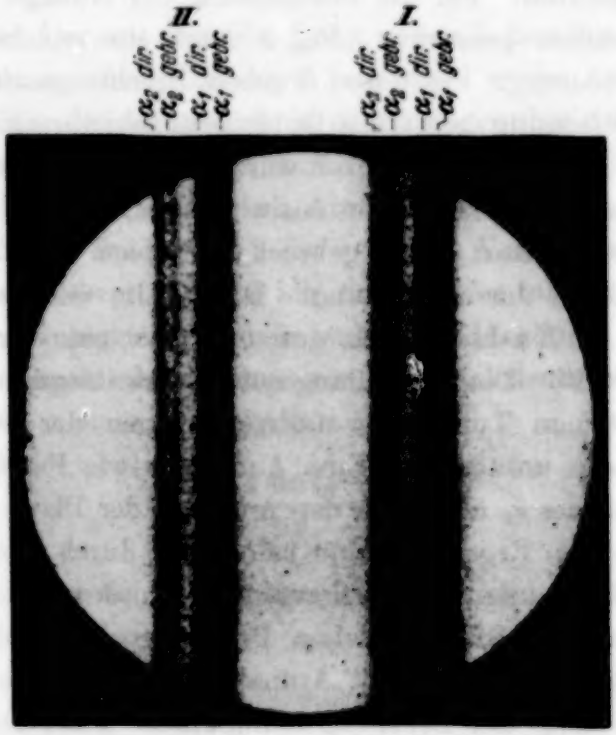


Fig. 7.
Brechung des Cu $K\alpha$-Dubletts im Glas. Glanzwinkel für α_1 in der Lage I 2° 17′ 45″, in der Lage II 2° 27′ 45″, die entsprechenden Deviationen sind 47,4″ und 43,2″. Für α_2 sind die Glanzwinkel um 2′15″ größer. Vergr. 15,5fach.

wurde für μ 128 cm^{-1}, δ ist mit dem korrigierten η laut Gleichung (12) berechnet worden. Kolonne 8 enthält den mittleren Fehler der einzelnen

Tabelle 1.

Nr.	Platten-nummer	ε	$\varepsilon \cdot 10^3$ mm	η	$\Delta\eta$	$\delta \cdot 10^6$	$\frac{m}{\delta} \cdot 10^2$	p	$v \cdot 10^8$	$\frac{\overline{m}}{\delta} \cdot 10^2$
1	33	0°16′54″	1249	518,3″	1,1″	9,21	2,5	0,2	— 38	2,8
2*	43	17 45	1080	448,1	1,1	8,87	0,68	2,2	— 4	0,7
3	73	18 50	963	399,6	1,1	8,76	0,77	1,7	+ 7	0,8
4	119	19 39	923	383,0	1,1	8,91	0,75	1,8	— 8	0,8
5	77	21 3	820	340,2	1,1	8,77	0,45	5,0	+ 6	0,5
6	34	21 48	801	332,4	1,1	8,95	0,64	2,5	— 12	0,7
7	42	23 33	698	289,7	1,1	8,66	1,35	0,6	+ 17	1,5
8	147	23 53	693	287,6	1,1	8,75	1,55	0,4	+ 8	1,7
9	79	23 53	684	283,8	1,1	8,65	1,60	0,4	+ 18	1,7
10†	143	24 5	2064	289,0	0,4	8,85	1,31	0,6	— 2	1,4
11	80	24 51,5	665	275,9	1,1	8,81	0,54	3,5	+ 2	0,6
12*	31	28 47,5	556	230,7	1,2	8,79	1,20	0,7	+ 4	1,3
13	115	29 37,5	549	227,8	1,2	8,95	1,19	0,7	— 12	1,3
14*	57	31 5	524	217,4	1,2	9,02	1,57	0,4	— 19	1,7
15†	142	34 4	1400	196,0	0,4	8,98	1,15	0,8	— 15	1,3
16	87	37 36	421	174,7	1,2	8,97	1,53	0,4	— 14	1,7
17	77	42 0,5	369	153,1	1,3	8,87	0,72	2,0	— 4	0,8
18	79	43 52	348	144,4	1,3	8,77	0,76	1,8	+ 6	0,8
19†	139	44 6	1043	146,0	0,4	8,86	0,91	1,2	— 3	1,0
20	88	49 37	303	125,7	1,3	8,70	1,03	0,9	+ 13	1,1
21	117	49 39	311	129,1	1,3	8,93	1,27	0,6	— 10	1,4
22	84	51 43	298	123,6	1,3	8,93	1,32	0,6	— 10	1,4
23†	138	54 6	850	119,0	0,5	8,95	1,19	0,7	— 12	1,3
24	86	55 32	268	111,2	1,4	8,67	1,35	0,6	+ 16	1,5
25	6	58 23	258	107,0	1,4	8,79	1,21	0,7	+ 4	1,3
26	118	59 37	256	106,2	1,4	8,91	1,27	0,6	— 8	1,4
27†	10	1° 3′25″	709	99,2	0,5	8,80	0,63	2,5	+ 3	0,7
28†	9	8 26	657	92,0	0,5	8,82	0,63	2,5	+ 1	0,7
29	15	13 28	200	83,0	1,5	8,67	1,58	0,4	+ 16	1,7
30	16	18 24	190	78,8	1,5	8,81	1,47	0,5	+ 2	1,6
31†	14	23 23	530	74,2	0,5	8,72	0,68	2,2	+ 11	0,7
32	17	23 28	175	72,6	1,6	8,67	1,60	0,4	+ 16	1,7
33	16	28 24	167	69,3	1,6	8,78	1,54	0,4	+ 5	1,7
34†	14	28 24	517	72,4	0,5	9,02	1,62	0,4	— 19	1,8
35	16	38 24	151	62,7	1,7	8,88	1,15	0,8	— 5	1,3
36	17	53 25	127	52,7	1,8	8,68	2,80	0,1	+ 15	3,1
37	21	2°17′45″	109,3	45,4	2,0	9,17	2,50	0,2	— 34	2,7
38*	21	20 0	104,0	43,2	2,0	8,89	2,37	0,2	— 6	2,6
39	21	27 45	99,0	41,1	2,1	8,98	1,23	0,7	— 15	1,3
40	21	37 45	87,7	36,4	2,2	8,57	3,40	0,1	+ 26	3,7
41	19	47 45	85,0	35,3	2,2	8,84	1,84	0,3	— 1	2,0
42*	19	50 0	86,6	35,9	2,2	9,12	3,15	0,1	— 29	3,4
43	19	57 45	82,6	34,3	2,3	9,15	2,70	0,1	— 32	2,9
44	20	3°37′45″	65,3	27,1	2,6	9,11	3,50	0,1	— 28	3,8
45	21	52 45	56,5	23,4	2,7	8,59	3,30	0,1	+ 24	3,6

Messungen in Prozent von δ. Den einzelnen Messungen sind dann verschiedene p-Gewichte erteilt worden und das ponderierte arithmetische Mittel nach dem bekannten Schema berechnet. Kolonne 9 enthält die Abweichungen v von dem Mittel und die letzte Kolonne gibt die Fehler der einzelnen Messungen nach der Ausgleichung in Prozent von δ an.

Der mittlere Fehler des arithmetischen Mittels ist vor der Ausgleichung:

$$\mu_x = 1{,}3 \cdot 10^{-8},$$

nach der Ausgleichung:

$$\bar{\mu}_x = 1{,}5 \cdot 10^{-8}.$$

Der wahrscheinlichste Wert von δ ist:

$$\delta = (8{,}83 \pm 0{,}02) \cdot 10^{6}.$$

Der Unterschied in μ_x und $\bar{\mu}_x$ ist nicht so groß, daß man auf systematische Fehler schließen könnte. Die Probe der Vorzeichenfolgen und -wechsel und die der Vorzeichensumme weisen darauf hin, daß keine systematischen Einflüsse vorhanden sind.

Der kleinste Glanzwinkel, bei dem die Brechung noch nachgewiesen werden konnte, war 16′ 54″; aber hier war die gebrochene Linie schon so schwach und verbreitert, daß sie nur mühsam gemessen werden konnte. Ein weiteres Vordringen gegen kleinere Glanzwinkel ist nicht gelungen. Da den gebrochenen Linien nur bis 2,5 Abstand vom Grenzwinkel gefolgt werden konnte, ist gerade über den krummen Teil der δ-Kurve kein Aufschluß erhalten worden. Zur Erklärung des Scheiterns des weiteren Vordringens sei hier auf Fig. 1 hingewiesen, aus der hervorgeht, daß von $q = 1{,}1$ ab das Durchlässigkeitsvermögen stark herabzusinken beginnt. Auch die bei so kleinen Glanzwinkeln sehr zunehmende Absorption verursacht große Schwierigkeiten.

Der gerade Teil der Kurve konnte dagegen in dem größten Teil des Deviationsintervalles überprüft werden. Die Gültigkeit des Snelliusschen Gesetzes (d. h. die Konstanz von n) wurde in dem Glanzwinkelbereich $\varepsilon = 17'\,45'' - 98'\,24''$, wo die Deviation von 449″ bis 64,4″ sich änderte, mit einem Fehler von $1{,}6 \cdot 10^{-7}$, in dem Glanzwinkelbereich $16'\,54'' - 3^{0}\,52'\,45''$, wo die Deviation von 519″ bis 26,1″ sich änderte, mit einem Fehler von $3{,}3 \cdot 10^{-7}$ nachgewiesen.

Die Vergleichung des experimentellen δ-Wertes mit der Theorie zeigt eine Diskrepanz. Nach der Drude-Lorentz-Theorie ist die Refraktionskonstante R für Röntgenstrahlen

$$R = \frac{\delta}{\varrho} = 2{,}711 \cdot 10^{-6} \frac{1}{M} \sum \frac{Z_i}{\lambda^{-2} - \lambda_i^{-2}}, \qquad (16)$$

wo M das Molekulargewicht, ϱ die Dichte und Z_i die Anzahl der Elektronen in einem Molekül mit der Eigenfrequenz $\omega_i = \frac{2\pi c}{\lambda_i}$ bedeuten, während c die Lichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge im Vakuum in Å kennzeichnen.

Das Dispersionsglied

$$D = \frac{1}{M} \sum \frac{Z_i}{\lambda^{-2} - \lambda_i^{-2}} \tag{17}$$

ist von Jentzsch und Nähring[1]) im Fall $\lambda = 1{,}54$ Å für mehrere Glassorten berechnet worden. Nach ihren Angaben liegt der Wert von D für Krongläser von der Dichte 2,28 — 2,57 bei 1,18 — 1,17. Es kann also für die leichtesten Gläser

$$\delta = 3{,}17 \cdot 10^{-6} \varrho \quad (\lambda = 1{,}54 \text{ Å}) \tag{18}$$

gesetzt werden. Bei schwereren Gläsern sind die Verhältnisse komplizierter und der Zahlenfaktor vor ϱ ist *kleiner*. In unserem Falle, wo $\varrho = 2{,}524$ ist, erhält man aus (18)

$$\delta_{\text{ber.}} = 8{,}00 \cdot 10^{-6}.$$

Wie ersichtlich, ist der mit der Prismenmethode bestimmte Wert von α um 10% größer, als der berechnete. Jentzsch und Nähring[1]) haben bei Glas eine Abweichung des experimentellen δ vom theoretischen mit der Reflexionsmethode festgestellt. Da sie aber keine monochromatischen Strahlen verwandten und aus noch weiteren Gründen, mußten sie die Frage nach der Ursache offen lassen. H. Steps[2]) hat mit der Reflexionsmethode unter Verwendung von gefilterter Cu-Strahlung bei Glas den höheren experimentellen Wert $9{,}2 \cdot 10^{-6}$ statt des theoretischen $8{,}00 \cdot 10^{-6}$ gefunden.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung des Ungarischen Landesfondes für Naturwissenschaften (Országos Magyar Természettudományi Alap) im Physikalischen Institute der Universität Pécs durchgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. L. v. Rhorer, für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit herzlich zu danken. Herrn Prof. Dr. B. Pogány danke ich für die Erlaubnis, meine Aufnahmen im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Budapest mit dem Zeiss-Komparator des Instituts ausmessen zu können.

Pécs (Ungarn), Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1933.

[1]) F. Jentzsch u. E. Nähring, ZS. f. techn. Phys. **12**, 424, 1931.
[2]) H. Steps, Ann. d. Phys. (5) **16**, 949, 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Depolarisation der Raman-Strahlung von Flüssigkeiten.

Von **L. S. Ornstein** und **P. Stoutenbeek** in Utrecht.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 16. August 1933.)

Beschrieben wird die Messung des Depolarisationsgrades der Tetrachlorkohlenstofflinien in idealer Aufstellung und des Dichloräthan mit der Woodschen Anordnung.

I. Wie schon früher angegeben ist[1]), kann die lichtstarke Woodsche Anordnung zur angenäherten Messung des Depolarisationsgrades (Dpg.) angewendet werden. Um die Eichung der Woodschen Anordnung mit Hilfe einer bestimmten Flüssigkeit durchführen zu können, muß der wahre Dpg. für diese Flüssigkeit bekannt sein. Wie schon Placzek und van Wyk[1]) betont haben, ist das zur Verfügung stehende quantitative Material beschränkt. Die quantitativen Daten von Cabannes[2]) sind erhalten, indem der Dpg. der Rayleighstrahlung als bekannt vorausgesetzt wurde. Es ist daher von Bedeutung, durch eine Messung, die unabhängig von der Kenntnis des Dpg. der Rayleighstrahlung ist, die Cabannesschen Daten zu verifizieren.

Diese Messungen werden in idealer Polarisationsaufstellung gemacht. Dazu wird ein von einem Quecksilberbogen herrührendes paralleles Lichtbüschel durch die Flüssigkeit geschickt.

In unmittelbarer Nähe des Quecksilberbogens war ein Schirm mit „punktförmiger" Öffnung aufgestellt. Die Öffnung befand sich im Brennpunkt einer Linse, wodurch ein genügend paralleles Lichtbündel und also eine definierte Einstrahlrichtung gesichert worden war. Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich in einem „Daure"-Destillationsapparat, dessen Ramanrohr mit flachen Fenstern versehen war. Die Größe der Fenster beschränkte die Durchmesser der Linse auf etwa 2,5 cm. Es konnte daher eine starke Linse von $f = 4$ cm benutzt werden, wodurch der Vorteil einer größeren Lichtstärke erreicht wurde. Es ist notwendig, ein schmales, scharf begrenztes Lichtbüschel zu verwenden, damit keine Reflexe gegen

[1]) G. Placzek u. W. R. van Wyk, ZS. f. Phys. **67**, 582, 1931.
[2]) J. Cabannes, Trans. Farad. Soc. **25**, 813, 1929; C. R. **187**, 654, 1928.

die Glaswand stattfinden. Es wurde unter einem Winkel von 90^0 mit dem einfallenden Lichtbüschel beobachtet.

Die Messung geschah in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Anordnung. Das Streulicht beleuchtet einen horizontalen Spalt, das Licht durchläuft weiter eine achromatische Linse und ein Wollastonsches Prisma und trifft auf einen Spektrographen mit vertikalem Spalt. Der horizontale Spalt dient zur Erzeugung zweier vollständig getrennter Lichtbüschel. Er ist auch sehr nützlich beim Justieren, weil er in der Optik der Beobachtungsrichtung feststeht; dadurch ist es möglich, das Ramanrohr zu entfernen und die Einstellung mit Hilfe einer stärkeren Lichtquelle auszuführen.

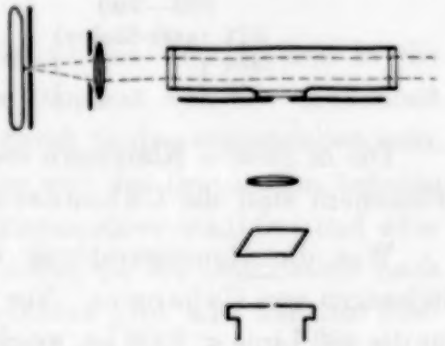


Fig. 1. Schematische Anordnung.

Es wurde ein kleiner Fuessscher Spektrograph benutzt, mit dem bei derselben Belichtung zugleich beide Komponenten: σ, die Schwingung parallel der Einfallsrichtung, und π, die Schwingung senkrecht zu dieser Richtung, aufgenommen wurden.

Die Belichtungszeiten wechselten von 2 Stunden [für unverschobene (Rayleigh)strahlung] bis zu 90 Stunden [für die verschobene (Raman)-strahlung]. Als Aufnahmeplatte wurde Ilford golden iso-zenith H & D 1400 benutzt.

Die Schwärzungsmarken sollen mit ungefähr derselben Belichtungszeit aufgenommen werden wie das Ramanspektrum. Sie wurden mit Hilfe eines achtteiligen Stufenspaltes und einer kontinuierlichen Lichtquelle hergestellt, wodurch in einer einzigen Aufnahme eine vollständige Schwärzungskurve bestimmt werden kann.

Die erhaltenen Platten wurden mit einem Mollschen Mikrophotometer photometriert.

Nennen wir die Intensitäten der Komponenten σ und π, J_σ bzw. J_π, so ist der Dpg. durch $\varrho = \frac{J_\sigma}{J_\pi}$ definiert.

Der Korrektionsfaktor für die Apparaturpolarisation wurde gemessen. Er braucht bei unseren Aufnahmen nicht in Rechnung gezogen zu werden.

Als Substanz wurde CCl_4 benutzt. Der Dpg. der mit Frequenzänderung $\Delta\nu$ zu den erregenden Linien des Quecksilbers 4358 Å und 4047 Å gehörenden

Ramanlinien wurde gemessen. Wir erhielten die in folgender Tabelle dargestellten Daten.

$\Delta\nu$	4358	4047
211	1,0 [1]	[1]
314	1,0 [1]	1,0 [1]
460	0,0 [0,05]	0,0 [0,05]
770—790	1,0	(0,95)
211 (anti-Stokes)	(1,0) [1]	
314 („ „)	1,0	
460 („ „)	(0,0)	

Die in runden Klammern stehenden Zahlen sind unsicher. In eckigen Klammern sind die Cabannesschen Daten gegeben.

Was die Ramanstrahlung betrifft, so bestätigen unsere Ergebnisse diejenigen von Cabannes. Nur der Nullwert, der bedeutet, daß der Wert für die 460 Linie $< 0{,}03$ ist, weicht etwas ab; Cabannes gibt dafür 0,05 an.

Für die Stokesschen und anti-Stokesschen Linien gelten dieselben Werte.

Die Linie 211, deren Dpg. nicht angegeben wird, konnte nicht gemessen werden, weil sie zu dicht neben einer Hauptlinie lag. Das Dublett erhält für beide Komponenten $\Delta\nu = 770$ und $\Delta\nu = 790$ einen Dpg. $= 1$ unter der Annahme, daß beide Linien gleiche[1]) Intensität und gleiche Dpg. haben.

Was die unverschobene Strahlung betrifft, so findet die Unsicherheit der Zahlen ihre Erklärung in dem großen Intensitätsunterschied zwischen J_π und J_σ; man konnte nämlich nicht beide Komponenten zu gleicher Zeit in das günstige Schwärzungsgebiet bringen. Es wurde für den Dpg. der Rayleighstrahlung gefunden für die Linien

$$\begin{aligned} &4047\,\text{Å} && (0{,}1)\\ &4109\,\text{Å} && 0 < \varrho < 0{,}2\\ &4358\,\text{Å} && (0{,}1)\\ &5461\,\text{Å} && 0 < \varrho < 0{,}2 \end{aligned}$$

Das Quecksilberbogenlicht wurde auf seine Polarisation untersucht. Es ergab sich, daß es nicht polarisiert ist.

Es wurden auch Messungen unternommen, um mit Hilfe eines Nicols die Schwingungskomponenten des Streulichtes zu isolieren. Dazu braucht

[1]) G. Placzek u. W. R. van Wyk, ZS. f. Phys. **67**, 582, 1931.

man aber zwei zueinander senkrechte Stellungen, also zwei Belichtungen nacheinander, um den Dpg. berechnen zu können. Die so ausgeführten Messungen lieferten abweichende Ergebnisse; sie sind aber weniger genau.

Im allgemeinen begleitet ein ziemlich starker kontinuierlicher Grund jedes Streuspektrum. Wir waren imstande, diesen störenden Nebeneffekt zu beseitigen, indem die Destillation nach Daure verwendet wurde[1]).

In Fig. 2 ist die Anordnung dargestellt.

Bei diesem Verfahren wird die Flüssigkeit aus dem Kolben in die Ramanröhre hineindestilliert, während der Apparat von der Außenluft abgeschlossen bleibt. Alle Luft soll zuvor durch Sieden ausgetrieben sein. Man kann das Destillat wieder zurückgießen und die Destillation beliebig viele Male wiederholen; dadurch wird die Ramanröhre staubfrei und aller Staub vereinigt sich in dem Kolben. Man sollte, da die Destillation nach dieser Methode keine Verbesserung der Substanz gibt und nur zur Entstaubung dient, anfangen, mit reinen Flüssigkeiten zu füllen. Die Substanzen wurden von Kahlbaum bezogen.

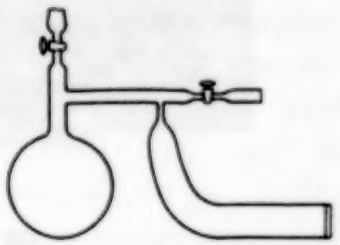


Fig. 2. Destillationskolben und Ramanröhre.

Eine zweite Forderung, welche erfüllt sein muß, um das Kontinuum herabzudrücken, besteht darin, diffuses Licht in der Aufstellung zu beseitigen.

Wir beobachteten, daß, wenn mit all dieser Vorsorge gearbeitet wurde, keine meßbare Spur eines Kontinuums zurückblieb, weder für CCl_4, noch für $C_2H_4Cl_2$, sogar nicht, wenn mit breitem Spalt des Spektrographen (0,012 cm) photographiert wurde. Die reproduzierten Photogramme von Fig. 3 zeigen überzeugend, daß kein Grund auftritt.

Da man als sicher annehmen kann, daß das Kontinuum, das von der Fluoreszenz[2]), und dasjenige, das vom Bogenlicht herrührt, infolge der getroffenen Fürsorgen nicht vorhanden ist und dabei nur der Ramangrund übrig bleibt, so zeigen unsere Versuche, daß keine der beiden Substanzen ein Ramankontinuum hat.

II. Die erhaltenen Resultate sind benutzt worden, um die Woodsche Anordnung zu eichen; dazu wird die mit der Woodschen Anordnung erhaltene Polarisation mit derjenigen der idealen Aufstellung verglichen.

---

[1]) P. Daure, Ann. d. phys. **12**, 375, 1929.

[2]) S. J. Wawilow u. L. A. Timmermann, ZS. f. Phys. **54**, 270, 1929.

Die weiter nach Violett liegende Gruppe von Werten ist systematisch etwas höher, was für diese Anordnung charakteristisch zu sein scheint.

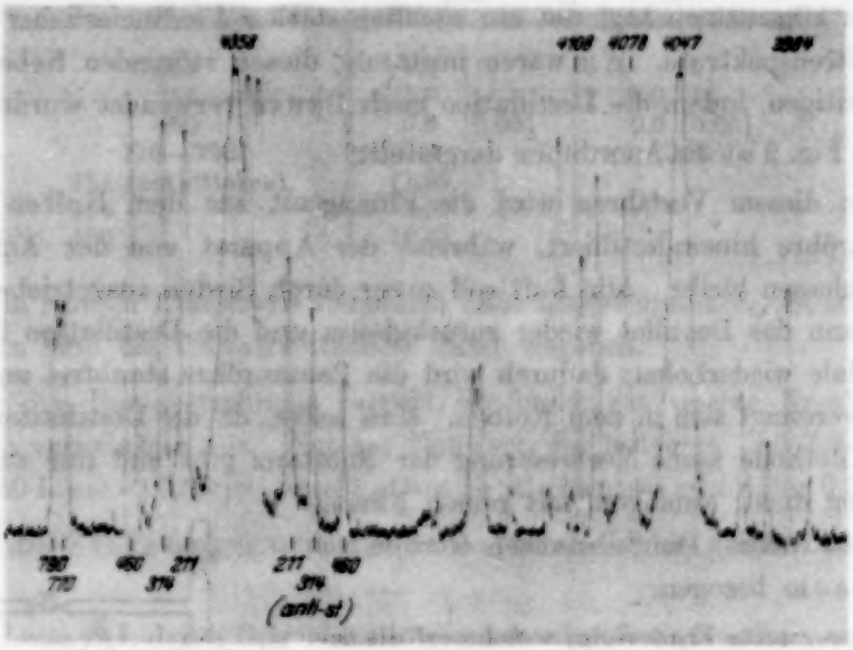


Fig. 3.
Photogramm CCl_4 Spalt 4.

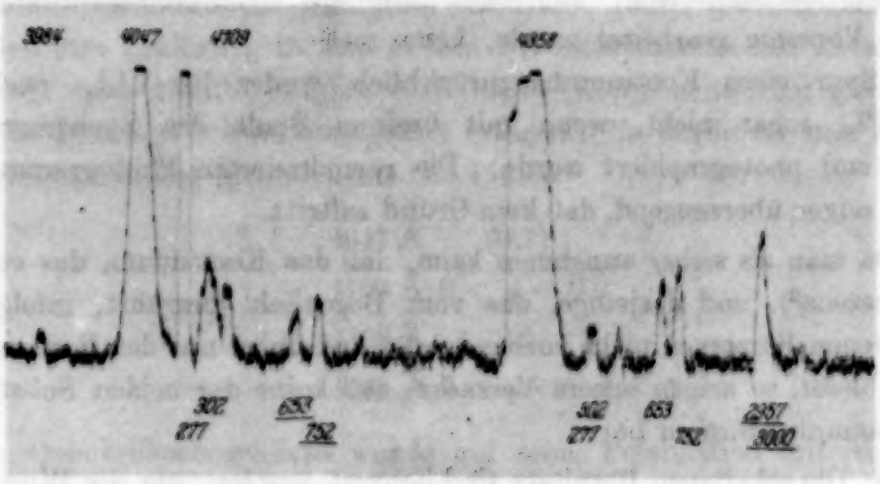


Fig. 4.
Photogramm $C_2H_4Cl_2$ Spalt 12.

Die Stokes- und anti-Stokesschen Linien können wir wieder gleichen Werten zuschreiben.

CCl_4

$\Delta\nu$	4358		4047	
	ϱ_w	Richtige Dpg.	ϱ_w	Richtige Dpg.
211	0,81	1,0	0,82	
314	0,81	1,0	0,83	1,0
460	0,40	0,0	0,40	0,0
770—790	0,85	1,0	0,85	
211 (anti-Stokes)	0,80	(1)		

4109 Å hat ein $\varrho w = 0{,}45$.

Die in der Tabelle angegebenen Dpg. sind für Apparaturpolarisation korrigiert.

Die Spektren wurden auf Spezial Rapid H. & D. 400-Platten aufgenommen. Dasselbe ist auch für die Beobachtungen an $C_2H_4Cl_2$ der Fall.

Die Resultate der Beobachtung des Dpg. von $C_2H_4Cl_2$ in der Woodschen Anordnung sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

$\Delta\nu$	4358	4047
277	(0,45)	
653	0,55	
752	0,66	0,68
2957	(0,44)	
3000	(0,85)	

3650 Å hat ein $\varrho_w = 0{,}69$,
3906 Å „ „ $\varrho_w = 0{,}66$,
4916 Å „ „ $\varrho_w = 0{,}70$.

Für die Linien mit $\Delta\nu$ 653 und 752 sagt die Eichung der Anordnung, welche mit Hilfe von CCl_4 ausgeführt ist, nichts aus. Fest steht nur, daß der Dpg. nicht die oft vorkommenden Werte Null oder Eins hat. Da es starke Linien sind, so sind sie zur Eichung der Woodschen Anordnung geeignet, wofür dann $C_2H_4Cl_2$ zuvor in der Parallellichtanordnung untersucht werden muß. Dasselbe gilt auch für die unverschobene Strahlung. Wir haben die Absicht, dies demnächst zu tun.

Das Ergebnis für die Linie $\Delta\nu = 2957$ zeigt, daß sie einen sehr kleinen Dpg. hat; für $\Delta\nu = 3000$ dagegen folgt aus den Messungen ein Dpg. nahe Eins. Bei Messungen mit breitem Spalt fallen 2957 und 3000 zusammen, es wurde in diesem Falle $\varrho_w = 0{,}52$ gemessen, was einem ziemlich kleinen Depolarisationsgrad entspricht. Man kann dies verstehen, wenn man

bedenkt, daß die 2957-Linie, deren Intensität 5 (Dpg. Null), über die 3000-Linie, deren Intensität 2 ist (Dpg. Eins), stark überwiegt.

Was die übrigen starken Linien betrifft, so war die benutzte Aufspaltung nicht groß genug, um sie zu trennen. Die Linie 277 wird wohl einen kleinen Dpg. haben. Bei breitem Spalt wurde für die Mischung (277 bis 302) $\varrho_w = 0{,}72$ gemessen. Das deutet auf eine wenig polarisierte 3000-Linie.

Von den schwachen Linien können wir auf Grund der Betrachtung der Photogramme angeben, daß 460 eine unpolarisierte Linie ist, ebenso auch (1430 bis 1438), während 943 und 1303 polarisiert sind.

Die Frage nach der gittergeometrischen Bedingtheit der Gleitflächen in Kristallen.

Von **H.-G. Sossinka, B. Schmidt** und **F. Sauerwald** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 6. August 1933.)

Auch eine *genauere* Verfolgung der geometrischen Lagerung der Atome in Raumgittern läßt einen Grund für die Eignung der tatsächlich bevorzugten Flächen als Translationsflächen nicht erkennen. Es muß daraus geschlossen werden, daß die Plastizität im allgemeinen auch auf Grund dieser Tatsache nicht als rein gittergeometrisches, sondern wesentlich als atomphysikalisches Problem aufgefaßt werden muß, während die Elemente der Schiebung besser erkennbar werden.

Neuere Arbeiten[1]) zeigen, daß die bisher allgemein vertretene Ansicht, die Eignung einer Fläche im Kristall zur Gleitfläche sei durch ihre Besetzungsdichte bestimmt, nicht zutreffend ist. In den folgenden Überlegungen wird versucht, festzustellen, ob etwa andere gittergeometrische Faktoren die Gleitflächen in Kristallen bestimmen. Freilich sind die dabei verwendeten Modellvorstellungen[2]) nur roh. Aber wenn man bedenkt, welche Vorteile die Raumchemie aus der einfachen Betrachtung der Lagerungsmöglichkeiten starrer Atomkugeln gewonnen hat, mußte auch dieser Weg bezüglich der Gleitvorgänge in Kristallen einmal beschritten werden.

Translation. Die Annahmen über die Gleitung gliedern sich in zwei Hauptgruppen. Einmal wurden die Atome als deformierbar angenommen, und die relativen Arbeiten abzuschätzen versucht, die auf den verschiedenen Gitterflächen für eine Verschiebung bei gleichbleibendem Netzebenenabstand zu leisten sind. Die tatsächlichen Gleitflächen müßten durch ein Minimum der Verschiebungsarbeit ausgezeichnet sein. Zweitens wurde die Gleitung so vorgestellt, daß bei undeformierten Atomen das eine der beiden an der Gleitung beteiligten Pakete soweit von dem anderen abgehoben wird, daß die Pakete gerade übereinander gleiten können. Hierbei wird als wesentlich die Abhebungsarbeit betrachtet. Die Überlegungen werden nur auf kubisch-raum- und flächenzentrierte Gitter erstreckt. Als feststehende Voraussetzung wird überall eingeführt, daß die Gleitrichtung die dichtest besetzte Gittergerade ist, weil bei dieser Abhebung und Kom-

[1]) F. Sauerwald u. H.-G. Sossinka, ZS. f. Phys. **82**, 634, 1933.

[2]) Hier können außerdem nur ganz kurz die Voraussetzungen und Ergebnisse der Überlegungen mitgeteilt werden. Eine genauere Diskussion siehe in der Breslauer Dissertation von H.-G. Sossinka.

pression Mindestwerte haben (für Kompression Tabelle 1a und 1b); dies stimmt mit den tatsächlichen Betrachtungen auch überall überein.

Tabelle 1a. Kubisch-flächenzentriertes Gitter.

Millersche Indizes	Netzebenenabstand d	Besetzungsdichte b	f verringert sich*) auf Mindestabstand durch „Gleiten" auf [...]
{0 0 1}	0,5000	0,8660	**0,6124** [0 1 1] 0,5000 [0 0 1]
{0 1 1}	0,3535	0,6124	**0,6124** [0 1 1] 0,5000 [0 0 1]
{1 1 1}	0,5774	1,0000	**0,6124** [0 1 1] **0,6770** **)
{0 1 2}	0,2236	0,3873	0,5000 [0 0 1] 0,2236 [0 1 2]
{0 1 3}	0,1581	0,2739	0,5000 [0 0 1] 0,1581 [0 1 3]
{1 1 2}	0,2041	0,3536	**0,6124** [0 1 1] 0,3820 [1 1 1]
{0 1 4}	0,1215	0,2100	0,5000 [0 0 1] 0,5154 [0 1 4]
{1 1 3}	0,3017	0,5222	**0,6124** [0 1 1] 0,3017 [0 1 3]
{1 2 3}	0,1334	0,2026	0,3727 [0 1 2] 0,1336 [0 3 2]

*) f = kürzester Atomabstand zwischen zwei benachbarten, gleichbleibenden Netzebenen, $f = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{2} = 0{,}7071$. Sämtliche Zahlen, ausgenommen die der Besetzungsdichte, gelten für die Würfelkante der Elementarzelle = 1. — **) Dieser Wert errechnet sich bei der „Zickzack"-Bewegung, die parallel zu je zwei [1 1 2]-Geraden erfolgt.

1. Deformierte Atome. In den Tabellen 1a und 1b sind zunächst einige für das Endergebnis wichtige Hilfsgrößen aufgeführt, die ohne weiteres verständlich sind, in den Tabellen 2a und 2b finden sich schließlich die Endergebnisse. Diese kommen folgendermaßen zustande. Wenn man von einem Atom einer Gitterfläche ausgeht, so stößt dies bei einer Verschiebung dieser Flächen gleichzeitig oder nacheinander auf andere Atome der Fläche, gegen die die Verschiebung erfolgt. Das betrachtete Atom

Tabelle 1b. Kubisch-raumzentriertes Gitter.

Millersche Indizes	Netzebenenabstand d	Besetzungsdichte b	f verringert sich*) auf Mindestabstand durch „Gleiten“ auf [...]	Bemerkungen
{0 0 1}	0,5000	0,7071	0,7071 [0 0 1] 0,5000 [0 1 1]	Nur mit Eckpunkten oder nur mit Raumpunkten besetzt.
{0 1 1}	0,7071	1,0000	0,7071 [0 0 1] **0,8165** [1 1 1] **0,8290** **)	Mit Eck- und Raumpunkten besetzt.
{1 1 1}	0,2887	0,4083	0,5000 [0 1 1]	Nur mit Eckpunkten oder nur mit Raumpunkten besetzt.
{0 1 2}	0,2236	0,3162	0,7071 [0 0 1] 0,5480 [0 1 2]	Nur mit Eckpunkten oder nur mit Raumpunkten besetzt.
{0 1 3}	0,3162	0,4472	0,7071 [0 0 1] 0,3162 [0 1 3]	Mit Eck- und Raumpunkten besetzt.
{1 1 2}	0,4082	0,5774	0,7071 [0 0 1] **0,8165** [1 1 1]	Mit Eck- und Raumpunkten besetzt.
{0 1 4}	0,1215	0,1715	0,7071 [0 1 4]	Nur mit Eckpunkten oder nur mit Raumpunkten besetzt.
{1 1 3}	0,1508	0,2132	0,7071 [0 0 1]	Nur mit Eckpunkten oder nur mit Raumpunkten besetzt.
{1 2 3}	0,2667	0,3782	**0,8165** [1 1 1]	Mit Eck- und Raumpunkten besetzt.

*) f = kürzester Atomabstand zwischen zwei benachbarten, gleichbleibenden Netzebenen, $f = \frac{a}{2} \cdot \sqrt{3} = 0{,}8661$. Sämtliche Zahlen, ausgenommen die der Besetzungsdichte, gelten für die Würfelkante der Elementarzelle = 1. — **) Dieser Wert errechnet sich bei der „Zickzack“-Bewegung, die parallel zu je einer [0 1 1]- und einer [1 1 3]-Geraden erfolgt.

und die gegenstehenden müssen um einen gewissen Betrag deformiert werden, damit die Gleitung erfolgen kann. Von der so zu leistenden Arbeit ist nur dieser Betrag der Deformation, also der Weg, auf dem die Arbeit geleistet wird, erfaßbar. Da immer dieselbe Atomart betrachtet wird, kann man diese Größe als charakteristischen Widerstandswert ansehen. Als gesamter Widerstandswert *aller* Atome auf einer Fläche bei Verschiebung um eine Identitätsperiode wird deshalb das Produkt aus Anzahl der hervorgerufenen Eindrücke, ihrer Tiefe und der Besetzungsdichte definiert.

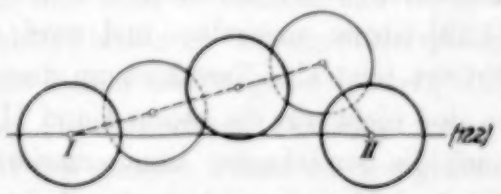


Fig. 1. Begrenzungsfläche eines Netzebenenpaketes für eine Gleitung auf (122).

Tabelle 2a. Raumzentriertes Gitter.

Indizes	n*)	Besetzungsdichte b	Eindrücke: Zahl	Eindrücke: Tiefe	Widerstandswert W**)	Bemerkungen
{011}	2	0,6124	2 0	0,0473	$0{,}0947 \cdot b = 0{,}0580$	
{133}	3	0,3973	2 1 0	0,0473	$0{,}1420 \cdot b = 0{,}0564$	
{122}	4	0,2916	2 1 1 0	0,0473	$0{,}1893 \cdot b = 0{,}0502$	
{111}	1	1,0000	1 4	0,0473 0,0202	$0{,}0473 \cdot b = 0{,}0473$ $0{,}0808 \cdot b = 0{,}0808$	Geradlinige Gleitung Zickzack-Gleitung
{112}	3	0,3536	2 1 1	0,0473	$0{,}1893 \cdot b = 0{,}0670$	
{113}	2	0,5222	2 1	0,0473	$0{,}1420 \cdot b = 0{,}0742$	
{114}	5	0,2034	2 2 1 2 1	0,0473	$0{,}3786 \cdot b = 0{,}0774$	
{115}	3	0,3340	2 2 1	0,0473	$0{,}2367 \cdot b = 0{,}0791$	
{001}	1	0,8660	2	0,0473	$0{,}0947 \cdot b = 0{,}0820$	

*) n = Anzahl der an der Begrenzungsfläche eines Netzebenenpaketes beteiligten Netzebenen. — **) W = Widerstandswert; dieser ist das Produkt aus Besetzungsdichte, Eindruckhäufigkeit und Eindrucktiefe.

Bei den nicht dichtest besetzten Flächen ist über die Anzahl der deformierten Atome folgendes zu sagen. In Fig. 1 steht die Gleitrichtung für das flächenzentrierte Gitter senkrecht auf der Zeichenebene. Es ist die Spur einer {122}-Ebene angegeben und zwei Atome dieser Ebene sind gezeichnet. Erfolgt jetzt eine Verschiebung dieser Ebene gegen die darunter liegende, so sind nicht nur die Atome I und II an der Deformation beteiligt, sondern auch die gezeichneten unnummerierten Atome, d. h. die gleitende {122}-Fläche bildet eine sich in der Richtung der Stufen verschiebende Treppe. Es sind jeweils die Atome bei der Deformation berücksichtigt, die die dabei kleinstmöglichen Stufen bilden.

Bei zwei Flächen ergibt sich noch folgende Besonderheit, nämlich bei {111} des flächenzentrierten und bei {110} des körperzentrierten

Tabelle 2b. Flächenzentriertes Gitter.

Indizes	n*)	Besetzungsdichte b	Eindrücke: Zahl	Eindrücke: Tiefe	Widerstandswert W**)	Bemerkungen
{011}	1	1,0000	2	0,0185	$0{,}0370 \cdot b = \mathbf{0{,}0370}$	Zickzack-Gleitung
			2	0,0248	$0{,}0496 \cdot b = 0{,}0497$	Geradlinige Gleitung
{112}	2	0,5774	3 1	0,0248	$0{,}0991\ b = 0{,}0572$	
{123}	3	0,3782	3 2 1	0,0248	$0{,}1487 \cdot b = 0{,}0512$	
{134}	4	0,2777	3 2 2 1	0,0248	$0{,}1982 \cdot b = 0{,}0501$	
{145}	5	0,2185	3 2 2 2 1	0,0248	$0{,}2478 \cdot b = 0{,}0541$	
{1 20 21}	21	0,0483	3 2 2 2 1	0,0248	$1{,}0408 \cdot b = 0{,}0503$	
{347}	7	0,1802	3 2 1 3 1 3 1	0,0248	$0{,}3469 \cdot b = 0{,}0625$	

*) n = Anzahl der an der Begrenzungsfläche eines Netzebenenpaketes beteiligten Netzebenen. — **) W = Widerstandswert; dieser ist das Produkt aus Besetzungsdichte, Eindruckhäufigkeit und Eindrucktiefe.

Gitters. Die Gleitung kann man sich hier auch so denken, daß sie zwar im Mittel parallel der Richtung der dichtest besetzten Gittergeraden erfolgt, die Richtung aber nur als Resultierende kleiner Gleitwege nach zwei [112]-Richtungen bzw. je einer [011]- und [113]-Richtung zustande kommt. Um den Vergleich in diesen Fällen mit den anderen Fällen zu ermöglichen, wo die Gleitung tatsächlich der dichtest besetzten Richtung folgt, muß der Widerstandswert naturgemäß mit dem Verhältnis der Einzelrichtungen zur mittleren Richtung multipliziert werden, da die anzulegende Spannung nach dem Parallelogramm der Kräfte entsprechend bei einem Zickzackweg überhöht werden müßte.

Aus den Ergebnissen ist zu ersehen, daß beim flächenzentrierten Gitter die {111}-Fläche die bevorzugte sein müßte, d. h. also, die neu in die Betrachtung eingeführten Faktoren wirken nicht anders als die Besetzungsdichte allein. Auch beim raumzentrierten Gitter scheint durch die anderen betrachteten geometrischen Faktoren die dichtest besetzte Ebene {110} für die Gleitung am besten geeignet. Infolgedessen bleibt beim raumzentrierten Gitter der Widerspruch zwischen Erfahrung und gittergeometrischer Überlegung bestehen, denn {110} ist nicht bevorzugte Gleitfläche. Bemerkenswert ist jedoch, daß im raumzentrierten Gitter die Unterschiede der Widerstandswerte der verschiedenen Flächen bedeutend geringer sind als die der Besetzungsdichten und als beim flächenzentrierten Gitter.

2. *Abhebung der Atome.* Bei diesem Vorgang kann das abzuhebende Paket so hoch gehoben werden[1]), daß es in der Gleitrichtung über die höchsten Kalotten der liegenbleibenden Fläche gleiten kann, oder es wird nur so hoch gehoben, daß ähnlich, wie schon unter Punkt 1 einmal erörtert, die Gleitrichtung parallel der dichtesten Geraden aus kleinen Zickzackbewegungen nach anderen Richtungen sich zusammensetzt. Hierbei braucht das Paket nicht so hoch gehoben werden, wie bei der eben genannten ersten Möglichkeit (siehe Tabelle 3a und 3b). Z. B. wenn man ein Atom einer {111}-Fläche im flächenzentrierten Gitter über die unter ihm liegende {111}-Fläche verschieben will, braucht man eine bedeutend größere Abhebung, um es direkt in der [110]-Richtung zu verschieben, als wenn man es durch zweimalige Verschiebung auf zwei [112]-Richtungen auf denselben Platz bringt.

Auch mit dieser Vorstellung kann nur das Verhältnis der Abhebungsarbeiten erfaßt werden, zu der gesamten Verschiebungsarbeit gehört natürlich die eigentliche Verschiebung in der Gleitrichtung dazu. Man kann im Rahmen unseres Bildes vielleicht sagen, daß diese Verschiebungsarbeiten in ihrer Reihenfolge der Folge der Abhebungsarbeiten analog sein werden, da z. B. wenn die Abhebung groß war, der Zug der beiden aufeinandergleitenden Flächen zueinander ebenfalls groß ist und daß somit die Reibung auf den Flächen ebenfalls groß wird. Doch wird damit vorausgesetzt, daß diese sonst nicht weiter zu erfassende Reibung von der Art der Fläche nicht wesentlich abhängt. Dies ist aber wohl sicher nicht richtig und es ist hier zweifellos eine Lücke in den Betrachtungen vorhanden. Da also

[1]) Ein in gewisser Weise ähnliches Modell diskutierte J. Frenkel, ZS. f. Phys. **37**, 572, 1926.

Tabelle 3a. Flächenzentriertes Gitter.

Indizes	Netzebenenabstand d	Besetzungsdichte b	Kleinste Abhebung a	n*)	$\Sigma a'$	$b \cdot \Sigma a' = W$**)	Abhebung bei geradliniger Gleitung
{011}	0,3535	0,6124	0,1465	2	1,3186	0,8075	0,1465
{133}	0,2294	0,3973	0,1425	3	2,1962	0,8725	0,1916
{122}	0,1666	0,2916	0,1381	4	2,9305	0,8550	0,2244
{111}	0,5774	1,0000	0,0350	1	0,1287	**0,1287**	0,0996
{112}	0,2041	0,3536	0,0917	3	1,5884	0,5617	0,2044
{113}	0,3016	0,5222	0,1017	2	1,1922	0,6226	0,2624
{114}	0,1179	0,2043	0,1061	5	3,1816	0,6491	0,2545
{115}	0,1925	0,3340	0,1082	3	2,0037	0,6692	0,2115
{001}	0,5000	0,8660	0,1124	1	0,6358	0,5506	0,1124

Tabelle 3b. Raumzentriertes Gitter.

Indizes	Netzebenenabstand d	Besetzungsdichte b	Kleinste Abhebung a	n*)	$\Sigma a'$	$b \cdot \Sigma a' = W$**)	Abhebung bei geradliniger Gleitung
{112}	0,4083	0,5774	0,0918	2	0,5838	0,3371	0,0918
{347}	0,1163	0,1802	0,0914	7	2,0421	0,3680	0,1948
{123}	0,2667	0,3782	0,0903	3	0,8795	0,3326	0,1271
{134}	0,1961	0,2777	0,0880	4	1,1654	0,3236	0,1529
{145}	0,1543	0,2185	0,0865	5	1,4566	0,3183	0,1733
{1 20 21}	0,0345	0,0483	0,0802	21	6,0412	0,2918	0,2562
{011}	0,7071	1,0000	0,0430	1	0,1051	**0,1051**	0,0567

*) n = Anzahl der an der Begrenzungsfläche eines Netzebenenpaketes beteiligten Netzebenen. — ** W = Widerstandswert.

die Bewegung in Richtung der Gleitung eigentlich gar nicht erfaßt wird, ist es auch nicht möglich, bei den Zickzackbewegungen zu berücksichtigen, daß der Widerstandswert nach dem Parallelogramm der Kräfte überhöht werden muß.

Der so definierte Widerstandswert ist das Produkt aus Besetzungsdichte, Größe a' und der Zahl der berührenden Atome, von der das einzelne Atom abzuheben ist. Bei der Abhebung eines Atoms von mehreren ist der Wert für die Größe a' folgendermaßen ermittelt. Handelt es sich um die Abhebung eines Atoms von zwei Atomen in der Richtung des Pfeiles (Fig. 2), so wird das betreffende Atom ja nicht von jedem Atom in der Richtung der Verbindung der Mittelpunkte entfernt, sondern die *einzelne* Abhebung ist angenähert $a' = a \cdot r/d$, wo d der Netzebenenabstand und r Atomradius ist.

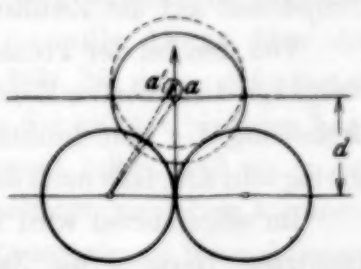


Fig. 2. Beispiel einer Abhebung.

In den Tabellen 3a und 3b sind die Ergebnisse für die beiden[1]) oben definierten Arten der Abhebung aufgeführt. Es ergibt sich auch hier, daß die dichtest besetzten Netzebenen die günstigsten Verhältnisse für eine Gleitung aufweisen müßten, was mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Bemerkenswerterweise sind auch hier die Unterschiede bei der Konkurrenz der Netzebenen beim raumzentrierten Gitter viel geringer als beim flächenzentrierten Gitter.

Zwillingsbildung. Zuletzt wurden noch Betrachtungen darüber angestellt, wieweit bei einfachen Schiebungen geometrische Vorstellungen über die Verlagerung von Kugeln den Vorgang darstellen können. Von vornherein ist es nicht unwahrscheinlich, daß solche Vorstellungen den Vorgang von einfachen Schiebungen besser darstellen können als den von Translationen. Bei Zwillingsbildungen sind nämlich von vornherein eine ganze Reihe von Bedingungen zu nennen, die erfüllt sein müssen, damit eine Ebene Zwillingsebene sein kann, oder mit anderen Worten, schon auf Grund der makroskopischen Bedingungen über Zwillingsstellung schalten eine Reihe von Gitterebenen aus der Wahl aus und die atomistischen Vorstellungen über den Gleitvorgang haben hier nur noch die letzte Auslese zu treffen, welche Aufgabe leichter zu erfüllen ist als die der gesamten Auslese.

Die aus der Definition der Zwillingsbildung selbst für eine Zwillingsebene abzuleitenden Forderungen sind folgende:

1. Der Betrag, um den die erste Massenebene des Zwillings verschoben wird, muß kleiner oder größer sein als der Identitätsabstand auf der Zwillingsachse. 2. Die Verschiebung der n-ten Ebene beträgt das n-fache des unter 1. genannten Betrages. 3. Das Gitter des Zwillings hat, abgesehen von der Zwillingsstellung, dieselben Dimensionen, die das Ausgangsgitter hat. 4. Symmetrieebenen können keine Zwillingsebenen sein. 5. Der Weg des gleitenden Atoms muß mit der Zwillingsachse zusammenfallen, d. h. seine Projektion auf die Zwillingsebene muß geradlinig sein.

Von den bei der Translation für die Auswahl von Netzebenen für Gleitvorgänge diskutierten Forderungen wird hier nur die angewendet, daß 6. die Abhebung bei den funktionierenden Ebenen oder Richtungen möglichst gering sein soll, falls nach den Bedingungen 1 bis 5 noch eine Wahl möglich ist.

Im allgemeinen wird ferner im Laufe der Diskussion von den dichtest besetzten Geraden als Zwillingsachsen ausgegangen, dies ist aber nicht notwendig.

[1]) Bei der geradlinigen Gleitung ist nur der Wert für die einfache Abhebung aufgeführt.

Zwillingsbildung beim regulär raumzentrierten Gitter. Wie Zahlentafel 3b erkennen läßt, hat unter den Ebenen der [111]-Zone außer den Symmetrieebenen nur $\{112\}$ eine Gleitmöglichkeit, die in Richtung der zunächst angenommenen Zwillingsachse [111] bei der geringsten Abhebung eine geradlinige Gleitung zuläßt. Bei allen anderen Ebenen gehen die Gleitungen wenigstens im ersten Teile der betreffenden Zickzacklinie mit geringster Abhebung nach anderen Richtungen vor sich. Da nun die $\{112\}$-Ebenen und [111]-Richtungen tatsächlich die Elemente der einfachen Schiebungen

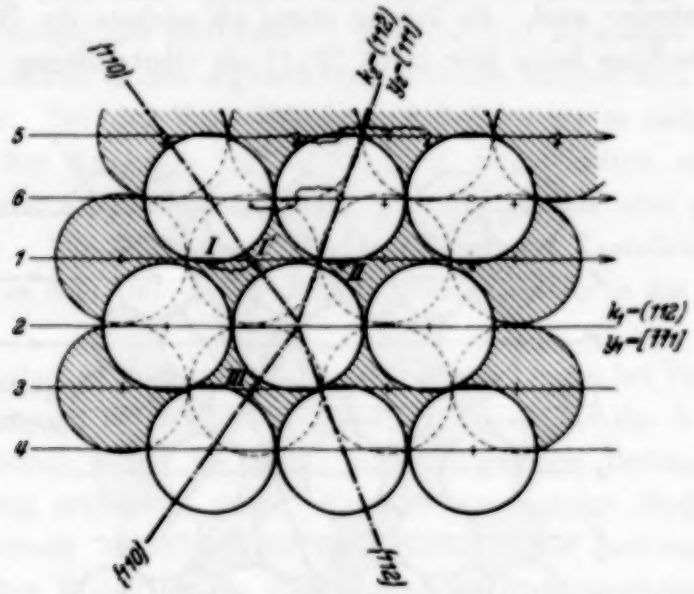


Fig. 3. Zwillingsbildung beim regulär raumzentrierten Atomgitter.

des raumzentrierten Gitters sind, scheint die Forderung 6 neben der Forderung 5 hier tatsächlich ihren Wert zu beweisen. Konstruiert man die Zwillingsbildung (Fig. 3), so erhält man auch die von Mügge[1]) angegebenen Werte für die Größe der Schiebung s und den Winkel φ bei der Zwillingsbildung.

Darüber hinaus gewinnt man aber noch eine sehr wesentliche Erkenntnis. Die Konstruktion erfolgt dadurch, daß man die Atome über der Zwillingsebene auf den darunter liegenden rollen läßt, bis sie im geforderten Winkel zur Ausgangslage stehen. Die in Fig. 3 in der zweiten hinteren Lage gestrichelt gezeichneten Atome müssen dabei soweit rollen, daß sie in der Zeichnung genau senkrecht über ihre unteren Nachbarn zu stehen kommen. Dadurch werden jedoch die in der vorderen Lage (ausgezogene Kreise) liegenden Atome so weit gehoben, daß sie die unter ihnen liegenden nicht mehr berühren. Es tritt also an der Zwillingsebene — aber nur an dieser — eine

[1]) Siehe Landolt-Börnstein, Phys.-Chem. Tabellen.

Auflockerung und Vergrößerung der Atomabstände ein, wenn man die Atome als starre Kugeln behandelt. Daß an dieser Auffassung etwas Richtiges ist, dürfte daraus hervorgehen, daß beim raumzentrierten Gitter an den Zwillingsebenen leicht ein Aufreißen eintritt, weshalb Mügge sie auch als Absonderungsflächen bezeichnet.

Zwillingsbildung beim regulär flächenzentrierten Gitter. Es scheiden hier die an sich wegen der Abhebung und Geradlinigkeit der Bewegung zunächst in Frage kommenden $\{001\}$- und $\{011\}$-Ebenen aus, weil sie Symmetriebenen sind. Es kommt dann als nächste die Ebene $\{111\}$ in Frage, allerdings kann hier nicht [011] als Gleitrichtung eintreten, weil

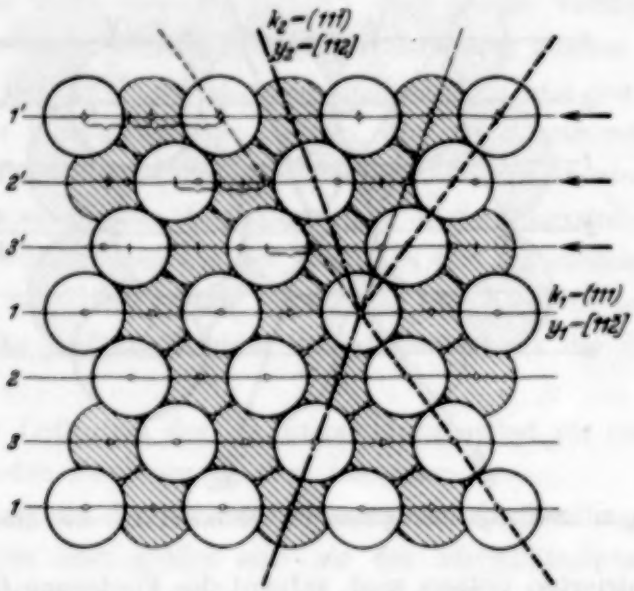


Fig. 4. Zwillingsbildung beim regulär flächenzentrierten Atomgitter.

bei einer Zwillingsbildung hier in allen Ebenen eine Vergrößerung des Raumgitterparameters eintreten würde (Verstoß gegen Forderung 3). Dagegen erfüllt die [112]-Richtung als einzige die Forderung nach Geradlinigkeit der Projektion der Bewegung als auch die übrigen Forderungen. Bekannt ist bis jetzt nur, daß $\{111\}$ Zwillingsebene ist[1]), aus dem eben Gesagten ist es sehr wahrscheinlich, daß [112] die Richtung der Zwillingsachse ist. Ein Bild der Verzwillingung ist Fig. 4. Eine Aufweitung des Gitters an der Zwillingsebene tritt hier nicht ein. Man kann auch die weiteren Schiebungselemente angeben, sie sind $\varphi = 70^0,\ 31'\,45''$; $s = 0{,}7071$. Diese Größen sind gleich denen beim raumzentrierten Gitter. Weiter sind K_1 und K_2 gleicher Art und damit ist die einfache Schiebung dieses

[1]) Nur einmal beobachtete Mügge eine Translationsrichtung [112], vielleicht hat es sich aber hier gerade um eine einfache Schiebung gehandelt.

Gitters ebenso wie die des kubisch raumzentrierten Atomgitters eine reziproke Schiebung.

Zusammenfassung. Das Ergebnis zeigt, daß die beschriebenen Vorstellungen, die man sich über die Translation in Kugelhaufen von der Symmetrie des flächen- und raumzentrierten Gitters machen kann, nicht zureichen, um die Ausbildung von Translationsflächen, wie sie an den entsprechenden Kristallen gefunden werden, zu verstehen. Es wird dadurch die Auffassung sehr nahe gelegt, daß solche Vorstellungen überhaupt für die Beschreibung des plastischen Verhaltens von Kristallen nicht ausreichen. Die Lücken in den angewandten Modellen wurden zum Teil schon hervorgehoben. Bei der Vorstellung der Abhebung ist es nicht möglich, ein mechanisches Analogon für die Reibung beim Gleiten einzuführen. Bei der Vorstellung der Kompression ist dies zwar gegeben, aber quantitativ nicht erfaßbar. Die Frage nach der Bedingtheit der Translationsflächen rückt damit aus dem Gebiete der reinen Gittergeometrie in das der Atomphysik.

Bei der einfachen Schiebung führen die Vorstellungen bei Verschiebung von starren Kugeln bei geringster Abhebung weiter, da die Auswahl der fraglichen Ebenen durch die schon makroskopischen Bedingungen der Zwillingsbildung erleichtert wird. Es wird das richtige Modell für die einfache Schiebung im kubisch raumzentrierten Gitter gewonnen und ein wahrscheinliches Modell für die Schiebungen im flächenzentrierten Gitter. Im ersten Modell wird sogar eine direkte Anschauung der Absonderungsflächen gegeben.

Breslau, Technische Hochschule.

Über die Stromverteilung in einer supraleitenden Kugel.

Von **R. Becker, G. Heller** und **F. Sauter** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 20. August 1933.)

In *1.* bis *3.* wird nach verschiedenen Methoden der Strom berechnet, der in einer supraleitenden Kugel entsteht, wenn man diese in Rotation versetzt. Bei Berücksichtigung der Massenträgheit der Elektronen ergibt sich eine Stromhaut an der Oberfläche, deren Dicke ungefähr 10^{-6} cm beträgt. In *4.* wird darauf hingewiesen, daß auch der Oberflächenstrom, mit dem man bei der üblichen Anwendung der Maxwellschen Theorie auf ruhende Supraleiter rechnet, bei strengerer Betrachtungsweise durch einen Volumenstrom von der gleichen Ausdehnung zu ersetzen ist.

1. Die Mitführung der Elektronen in einer rotierenden supraleitenden Kugel. Man pflegt den supraleitenden Zustand dadurch zu deuten, daß man den Leitungselektronen relativ zu den Gitterionen eine unendlich große Beweglichkeit zuschreibt. Versetzt man eine supraleitende Kugel in Rotation, so würden also, wie es im ersten Augenblick scheinen könnte, die Leitungselektronen keine Veranlassung haben, diese Rotation mitzumachen. Tatsächlich hat aber das Induktionsgesetz, wie wir zunächst zeigen wollen, zur Folge, daß sie unbeschadet ihrer völligen Beweglichkeit an einer solchen, dem Metall aufgezwungenen Bewegung fast vollkommen teilnehmen. Ein Zurückbleiben der Elektronen gegenüber dem Metallgitter bedeutet nämlich das Auftreten eines Leitungsstromes. Das dabei entstehende Magnetfeld bedingt nach dem Induktionsgesetz ein elektrisches Feld, welches seinerseits eine solche Bewegung der Elektronen erzwingt, daß sie im wesentlichen die Bewegung des Metalls mitmachen. Diesen Prozeß der Mitführung wollen wir zunächst durch eine einfache und anschauliche Betrachtung quantitativ zu erfassen suchen.

Wir bezeichnen mit ω_m die erzwungene Rotationsgeschwindigkeit der Kugel, mit ω_e die mittlere Rotationsgeschwindigkeit der Elektronen. (Die entsprechenden, später einzuführenden Drehvektoren heißen $\mathfrak{u}_m$ und $\mathfrak{u}_e$.) Wir beschränken unsere Betrachtungen von vornherein auf die Rotationsbewegung der Elektronen, vernachlässigen also die durch die Zentrifugalkraft bedingte negative Aufladung der Kugeloberfläche. Beim Supraleiter kann sich die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen nur unter der Wirkung eines elektrischen Feldes ändern. Damit also ω_e sich ändert, muß ein zirkulares elektrisches Feld E von der Größe

$$E = -\frac{m}{e}\dot{\omega}_e\varrho \tag{1}$$

vorhanden sein, und zwar als Folge der zeitlichen Änderung des Magnetfeldes, welches seinerseits wieder durch den elektrischen Strom (Unterschied von ω_m gegen ω_e) erzeugt wird. Man wird von vornherein erwarten, daß ω_e nur wenig von ω_m abweichen wird, daß also auch das Feld E *näherungsweise*

$$E = -\frac{m}{e}\,\omega_m\,\varrho \tag{1a}$$

gesetzt werden kann. Wir werden später in einer strengeren Betrachtung zeigen, daß tatsächlich ω_m nahezu gleich ω_e ist. Wenn wir zunächst unserer Betrachtung die Gleichung (1a) zugrunde legen, so schließen wir damit Volumenströme in der Kugel von vornherein aus. Denn das Feld (1a) ist ja gerade so definiert, daß es eine vollständige Mitführung der Elektronen erzwingt. Dementsprechend werden wir finden, daß dieses Feld durch die zeitliche Änderung eines reinen Oberflächenstromes hervorgerufen wird.

Für einen Kreis vom Radius ϱ senkrecht zur Drehachse liefert nun das Induktionsgesetz die zur Erzeugung des Feldes (1a) erforderliche Flußänderung:

$$\frac{1}{c}\iint \dot{H}_n\,\mathrm{d}f = -2\pi\varrho E = 2\pi\frac{m}{e}\dot{\omega}_m\,\varrho^2.$$

Wir können diese Gleichung befriedigen durch die Annahme eines der Drehachse parallelen, homogenen Feldes H. Dann wird nämlich

$$\frac{1}{c}\dot{H}\,\pi\varrho^2 = \frac{2\pi m}{e}\dot{\omega}_m\,\varrho^2.$$

Wenn zu Beginn der Bewegung (für $\omega_m = 0$) kein Feld vorhanden war, so wird

$$H = \frac{2mc}{e}\,\omega_m. \tag{2}$$

Die zu diesem im ganzen Innern der Kugel homogenen Magnetfeld gehörige Stromverteilung ist ein reiner Oberflächenstrom von der Größe

$$j_F = \frac{3c}{4\pi}\,\frac{mc}{e}\,R^3\sin\vartheta, \tag{3}$$

wobei R den Radius der Kugel und ϑ den Winkelabstand von der Drehachse bedeuten. Unsere Lösung besagt also, daß bei der Rotation die in der Oberfläche der Kugel liegenden Elektronen ein wenig zurückbleiben. Das dabei auftretende Magnetfeld genügt, um nach dem Induktionsgesetz die im Innern befindlichen Elektronen vollkommen mitzuführen.

Im Außenraum besteht dann das Feld eines magnetischen Dipols. Die rotierende Kugel wirkt also nach außen so, als ob sie homogen zum Betrage

$$M = \frac{3}{4\pi} \frac{mc}{e} \omega_m \tag{4}$$

magnetisiert wäre. (M bedeutet das magnetische Moment der Volumeneinheit.) Für $\omega_m = 1000\,\mathrm{sec}^{-1}$ wäre danach $M \approx 10^{-8}$. Hinsichtlich der Größenordnung des Effektes kann man also sagen, daß bei Tourenzahlen von einigen Hundert pro Sekunde die Magnetisierung etwa diejenige von paramagnetischen Metallen in Feldern von einigen Gauß ist. Ein direkter experimenteller Nachweis dieses Effektes dürfte daher kaum möglich sein.

Im folgenden (*2.*) soll der gleiche Vorgang streng behandelt werden, ohne die Voraussetzung $\omega_m = \omega_e$. Dabei wird sich ergeben, daß zwar die Stromdichte überall im Innern der Kugel von Null verschieden ist, daß sich aber der Strom praktisch auf eine dünne Oberflächenschicht von mindestens 10^{-6} cm Dicke konzentriert. Alsdann (*3.*) behandeln wir das gleiche Problem für gewöhnliche Leiter, um von hier aus durch den Grenzübergang zu unendlich großer Leitfähigkeit die vorher gewonnenen Resultate zu bestätigen. Schließlich (*4.*) weisen wir darauf hin, daß mit Hilfe der gleichen Formeln die Stromverteilung zu beschreiben ist, welche sich in einem ruhenden Supraleiter einstellt, wenn man diesen der Wirkung eines homogenen Magnetfeldes aussetzt.

2. Strenge Lösung der Maxwellgleichungen für die rotierende, supraleitende Kugel. Zur strengen Behandlung setzen wir (unter Vernachlässigung des Verschiebungsstromes $\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}}$) die Maxwellgleichungen in der Form an:

$$\left.\begin{aligned} \mathrm{rot}\,\mathfrak{H} &= \frac{4\pi}{c}\,\mathfrak{j}, \qquad \mathrm{div}\,\mathfrak{H} = 0, \\ \mathrm{rot}\,\mathfrak{E} &= -\frac{1}{c}\,\dot{\mathfrak{H}}, \quad \mathrm{div}\,\mathfrak{E} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Wesentlich für das Problem sind nun die Annahmen, welche wir für $\mathfrak{j}$ und $\mathfrak{E}$ einführen. Den Leitungsstrom denken wir herrührend von der Bewegung der Gitterionen einerseits, einer mittleren Rotationsbewegung der vollkommen frei gedachten Elektronen andererseits. Mit den oben eingeführten Drehvektoren $\mathfrak{u}_m$ und $\mathfrak{u}_e$ ist der Gesamtstrom gegeben durch

$$\mathfrak{j} = n e\,([\mathfrak{u}_m \mathfrak{r}] - [\mathfrak{u}_e \mathfrak{r}]), \tag{6}$$

wobei e die (positiv gezählte) Elementarladung und n die Anzahl der Leitungselektronen pro Kubikzentimeter bedeuten. Da ferner die elektrische Feldstärke allein die mittlere Beschleunigung der Leitungselektronen bestimmt, können wir gemäß (1) den Ansatz machen:

$$\mathfrak{E} = -\frac{m}{e}[\dot{\mathfrak{u}}_e \mathfrak{r}]. \tag{7}$$

Geht man mit diesen beiden Ausdrücken in die Maxwellgleichungen ein, so läßt sich die zweite dieser Gleichungen nach der Zeit integrieren und ergibt

$$\mathfrak{H} = \frac{m c}{e} \operatorname{rot}[\mathfrak{u}_e \mathfrak{r}] = \frac{2 m c}{e} \mathfrak{u}_e, \tag{8}$$

wenn zu Beginn der Drehung, also für $\mathfrak{u}_e = 0$, $\mathfrak{u}_m = 0$ kein Feld im Innern der Kugel bestehen soll.

Zur Auffindung der allgemeinsten Lösung von (5) ist es vorteilhaft, das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ durch

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$$

einzuführen. Dann tritt an die Stelle von (8)

$$\mathfrak{A} = \frac{m c}{e}[\mathfrak{u}_e \mathfrak{r}] \quad \text{oder} \quad A_\varphi = \frac{m c r}{e} \omega_e \sin \vartheta \tag{8a}$$

als Zusammenhang zwischen Vektorpotential und Winkelgeschwindigkeit der Elektronen. Bei Berücksichtigung von (6) erhält man als Differentialgleichungen für das Innere der Kugel

$$\Delta \mathfrak{A} + \beta^2 \mathfrak{A} = -\frac{4\pi}{c} n e [\mathfrak{u}_m \mathfrak{r}], \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0, \tag{9}$$

mit der Abkürzung

$$\beta^2 = -\frac{4\pi n e^2}{m c^2}. \tag{10}$$

Im Außenraum gilt

$$\Delta \mathfrak{A} = 0, \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0. \tag{9a}$$

An der Kugeloberfläche ist $\mathfrak{A}$ stetig.

Führt man Polarkoordinaten mit der Drehachse als Polarachse ein, so lautet die allgemeinste, vom Azimut φ unabhängige Lösung des *homogenen* Gleichungssystems

$$\Delta \mathfrak{A} + \beta^2 \mathfrak{A} = 0, \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0, \tag{11}$$

welche für $r = 0$ endlich bleibt,

$$A_r = \sum_{l=1}^{\infty} a_l\, l\,(l+1)\, \frac{J_{l+1/2}(\beta r)}{(\beta r)^{3/2}}\, P_l(\cos\vartheta),$$

$$A_\vartheta = -\sum_{l=1}^{\infty} a_l \frac{1}{\beta r} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}(\beta r)} \left(\sqrt{\beta r}\, J_{l+1/2}(\beta r)\right) P_l^1(\cos\vartheta),$$

$$A_\varphi = \sum_{l=1}^{\infty} b_l \frac{J_{l+1/2}(\beta r)}{(\beta r)^{1/2}}\, P_l^1(\cos\vartheta),$$

mit den willkürlichen Konstanten a_l und b_l. Als Lösungen der Gleichung (9a) für den Außenraum, welche im Unendlichen verschwinden, ergibt sich

$$A_r = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \frac{l+1}{r^{l+2}}\, P_l(\cos\vartheta),$$

$$A_\vartheta = \sum_{l=1}^{\infty} c_l \frac{1}{r^{l+2}}\, P_l^1(\cos\vartheta),$$

$$A_\varphi = \sum_{l=1}^{\infty} d_l \frac{1}{r^{l+1}}\, P_l^1(\cos\vartheta).$$

Nun setzt sich die allgemeinste Lösung des inhomogenen Gleichungssystems (9) aus einer speziellen Lösung dieses Systems und der allgemeinen Lösung der zugehörigen homogenen Gleichung (11) zusammen. Als solche spezielle Lösung nehmen wir

$$A_r = A_\vartheta = 0, \qquad A_\varphi = \frac{m c}{e}\, \omega_m r \sin\vartheta \tag{12}$$

an. Das ist diejenige Lösung, welche in *1.* allein betrachtet wurde.

Wir müssen nun die Lösungen im Innen- und Außenraum der Kugel so aneinander anschließen, daß $\mathfrak{A}$ für $r = R$ stetig ist. Dies ist nur möglich, wenn $a_l = c_l = 0$ und außerdem

$$\delta_{l,1} \frac{m c}{e}\, \omega_m R + b_l \frac{J_{l+1/2}(\beta R)}{(\beta R)^{1/2}} = d_l \frac{1}{R^{l+1}} \qquad \left(\delta_{l,1} = \begin{cases} 0 \text{ für } l \neq 1 \\ 1 \;\;,, \;\; l = 1 \end{cases}\right) \tag{13}$$

ist. Dabei bleiben einfach unendlich viele Integrationskonstanten unbestimmt, z. B. alle d_l. Diese Unbestimmtheit rührt daher, daß mit stetigem $\mathfrak{A}$ noch ein beliebiger Oberflächenstrom verträglich ist. Man erhält ihn, wenn man sich aus der angegebenen Lösung das Magnetfeld im Innen- und Außenraum berechnet und den Sprung der Tangentialkomponente an der Grenzfläche bestimmt. Dabei ergibt sich

$$\frac{4\pi}{c} j_F = \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \delta_{l,1} \frac{3 m c}{e}\, \omega_m + b_l \beta \frac{J_{l-1/2}(\beta R)}{(\beta R)^{1/2}} \right\} P_l^1(\cos\vartheta). \tag{14}$$

Die spezielle Lösung (12) erhält man aus diesen allgemeinen Formeln für den Fall $b_l = 0$, $d_l = \delta_{l,1} \frac{m c}{e} \omega_m R^3$. Dann wird der Oberflächenstrom gegeben durch

$$\frac{4\pi}{c} j_F = \frac{3 m c}{e} \omega_m \sin \vartheta,$$

in vollkommener Übereinstimmung mit (3).

Nun ist aber ein Oberflächenstrom, unabhängig von der in (6) angegebenen Stromdichte, physikalisch kaum zulässig. Als richtige Lösung wird man daher diejenige betrachten müssen, bei welcher der Flächenstrom (14) verschwindet. Dies ist nach (13) und (14) der Fall, wenn

$$b_l = -\delta_{l,1} \frac{3 m c}{e} \frac{\omega_m}{\beta} \frac{(\beta R)^{1/2}}{J_{1/2}(\beta R)}, \quad d_l = -\delta_{l,1} \frac{m c}{e} \omega_m R^3 \frac{J_{5/2}(\beta R)}{J_{1/2}(\beta R)}.$$ [1])

Dann erhalten wir im Außenraum ein reines Dipolfeld, herrührend von einem Dipol vom Moment

$$\mathfrak{m} = -\frac{m c}{e} \mathfrak{u}_m R^3 \frac{J_{5/2}(\beta R)}{J_{1/2}(\beta R)} = \frac{m c}{e} \mathfrak{u}_m R^3 \left(1 + \frac{3}{\beta R} \operatorname{ctg}(\beta R) - \frac{3}{\beta^2 R^2}\right).$$

---

[1]) Wir wollen hier kurz einige Formeln über die oben auftretenden Besselfunktionen zusammenstellen: Die Besselfunktionen mit halbzahligem Index lassen sich geschlossen durch trigonometrische Funktionen ausdrücken. Im besonderen gilt:

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x} J_{1/2}(x) = \sin x,$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x} J_{3/2}(x) = \frac{\sin x}{x} - \cos x,$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x} J_{5/2}(x) = \left(\frac{3}{x^3} - 1\right) \sin x - \frac{3}{x} \cos x.$$

Nun ist nach (10) β und damit auch das Argument der Besselfunktionen rein imaginär. Dann gehen die trigonometrischen Funktionen über in Hyperbelfunktionen. Für große Werte von $|x|$, also für $|\beta| r \gg 1$, gilt daher asymptotisch (mit $x = i|x|$):

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x} J_{1/2}(x) = \frac{i e^{|x|}}{2},$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x} J_{3/2}(x) = -\frac{e^{|x|}}{2},$$

$$\sqrt{\frac{1}{2}\pi x} J_{5/2}(x) = -\frac{i e^{|x|}}{2}.$$

Im Innern ergibt sich eine relativ komplizierte Feldverteilung mit einem Volumenstrom, dessen Stromdichte man nach (6) und (8a) leicht aus dem Vektorpotential berechnet:

$$\mathfrak{j} = 3\,n\,e\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\,\frac{(\beta R)^{1/2}}{(\beta r)^{3/2}}\,\frac{J_{3/2}(\beta r)}{J_{1/2}(\beta R)} = 3\,n\,e\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\,\frac{\beta R}{\beta^2 r^2}\,\frac{\dfrac{\sin(\beta r)}{\beta r} - \cos(\beta r)}{\sin(\beta R)}. \tag{15}$$

Zur Diskussion dieser Formeln müssen wir uns die Größenordnung von β überlegen. Nach (10) ist β größenordnungsmäßig gleich dem n-fachen des Elektronenradius e^2/mc^2. Da n höchstens von der Größenordnung 10^{23} sein wird (rund ein Leitungselektron pro Gitterion), so bekommt man als obere Grenze für β rund $10^6\ \mathrm{cm}^{-1}$. Eine untere Grenze läßt sich dafür wohl nicht angeben, doch ist die Annahme sicherlich erlaubt, daß stets

$$|\beta| \gg 1\ \mathrm{cm}^{-1}$$

ist. Da β rein imaginär ist, hat dies zur Folge, daß nach (15) der Volumenstrom $\mathfrak{j}$ — bei genügend großen Radien ($R \approx 1$ cm) — gegen die Kugeloberfläche hin exponentiell anwächst; man erhält in der Nähe der Oberfläche folgende Stromverteilung:

$$\mathfrak{j} = 3\,n\,e\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\,\frac{R}{|\beta|\,r^2}\,e^{-|\beta|(R-r)}. \tag{15a}$$

Gegen die Kugelmitte hin fällt, wie erwähnt, die Stromdichte exponentiell ab. Sie besitzt für kleine r ($|\beta|\,r \ll 1$) den Wert

$$\mathfrak{j} = 2\,n\,e\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\,|\beta|\,R\,e^{-|\beta|R}, \tag{15b}$$

ist also gegenüber (15a) vernachlässigbar klein. Der ganze Strom drängt sich praktisch auf eine schmale Schale an der Oberfläche von der Breite $\sim \dfrac{1}{|\beta|}$ zusammen, welche nach den obigen Abschätzungen mindestens einige hundert Atomabstände im Gitter umfaßt.

Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Näherungslösung (2) mit dem Unterschied, daß dort die magnetische Feldstärke an der Oberfläche einen Sprung erleidet und daher ein reiner Flächenstrom fließt, während bei der strengen Lösung das im Kugelinnern praktisch konstante Magnetfeld innerhalb eines schmalen Bereiches stetig in das reine Dipolfeld im Außenraum übergeht, und daher auch nur in diesem Übergangsgebiet ein endlicher Strom fließt. Integriert man (15) über eine schmale Kugelschicht senkrecht zur Drehachse von der Breite $\mathrm{d}z$, so erhält man für den Strom, der in dieser Schicht in der dünnen Oberflächenschale fließt, den Wert

$$\frac{4\pi}{c}\,\mathrm{d}J = \frac{3mc}{e}\,\omega_m\,\mathrm{d}z\left(1 - \frac{R}{z}\,\frac{e^{|\beta|z} - e^{-|\beta|z}}{e^{|\beta|R} - e^{-|\beta|R}}\right),$$

während der Flächenstrom, der nach der ersten Lösung (3) in dieser Kugelzone fließt, durch

$$\frac{4\pi}{c}\,\mathrm{d}\,J_F = \frac{3mc}{e}\,\omega_m\,\mathrm{d}\,z$$

gegeben wird. Diese beiden Stromanteile unterscheiden sich also bloß um Glieder höherer Ordnung. Das gleiche gilt auch für die magnetischen Momente, welche die rotierende Kugel in beiden Fällen besitzt.

3. Durchrechnung des Problems bei endlicher Leitfähigkeit. Wir wollen in diesem Abschnitt untersuchen, wie die oben gefundene Lösung für Supraleiter sich aus derjenigen für gewöhnliche Leiter mit endlicher Leitfähigkeit σ durch den Grenzübergang $\sigma \to \infty$ ergibt. Dieses Verfahren ist schon dadurch nahegelegt, daß ja auch die Aufstellung von Maxwellgleichungen für Supraleiter auf diesem Grenzübergang beruht.

Wir wollen also zunächst das Problem für einen gewöhnlichen Leiter lösen und gehen dazu von den Maxwellgleichungen in der durch (5) gegebenen Form aus. Das Hauptproblem ist hier die Aufstellung einer vernünftigen Verknüpfungsgleichung zwischen der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ und der Stromdichte $\mathfrak{j}$. In der gewöhnlichen Form lautet das Ohmsche Gesetz:

$$\text{Stromdichte} = \text{Leitfähigkeit} \times \text{gesamte stromtreibende Kraft.}$$

Letztere ist in dieser Formulierung des Ohmschen Gesetzes nicht allein durch die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$ gegeben, sondern muß durch eine fiktive EMK. ergänzt werden, welche der Massenträgheit der Elektronen in geeigneter Weise Rechnung trägt. Wir wollen zwei Formen des Ohmschen Gesetzes zur Diskussion stellen:

Die erste Form ist diejenige, welche man auch bei der Behandlung der bekannten Tolmanschen Versuche zu benutzen pflegt. Wenn man das Metall mit der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_m$ bewegt und erzwingen will, daß die Elektronen die Bewegung des Metalls vollständig mitmachen, so müßte man auf sie in jedem Zeitpunkt eine Kraft $m\dot{\mathfrak{v}}_m$ wirken lassen. Bei Abwesenheit einer solchen Kraft bewegen sich also die Elektronen relativ zum Metall so, als ob auf sie eine Kraft $-m\dot{\mathfrak{v}}_m = -e\mathfrak{E}^{(e)}$ wirkte. Ist außerdem noch die Feldstärke $\mathfrak{E}$ vorhanden, so ist die gesamte stromtreibende Kraft $\mathfrak{E} + \mathfrak{E}^{(e)}$; das Ohmsche Gesetz lautet also:

$$\mathfrak{j} = \sigma\left(\mathfrak{E} + \frac{m}{e}\,\dot{\mathfrak{v}}_m\right). \tag{16}$$

Wir werden später zeigen, daß dieser Ansatz im limes $\sigma \to \infty$ für die Stromverteilung in der rotierenden Kugel auf unsere Näherungslösung (2) führt.

Die zweite Form ergibt sich aus der Bemerkung, daß schon im Falle $\mathfrak{v}_m = 0$ durch (16) die Massenträgheit der Elektronen nicht genügend berücksichtigt ist. Tatsächlich folgen auch im ruhenden Metall, wie man aus der klassischen Theorie der Metalloptik weiß, die Elektronen nicht momentan jeder Änderung von $\mathfrak{E}$, wie es nach (16) der Fall sein würde. Zur Berücksichtigung dieses Umstandes schreiben wir die Gleichung für die mittlere Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_e$ der Elektronen in der Form:

$$m\,\dot{\mathfrak{v}}_e = -\,e\,\mathfrak{E} - B\,(\mathfrak{v}_e - \mathfrak{v}_m).$$

Hier bedeutet B einen bei der Relativbewegung gegen das Metall auftretenden Reibungswiderstand. Sein Zusammenhang mit der Leitfähigkeit ergibt sich daraus, daß im stationären Betrieb ($\dot{\mathfrak{v}}_e = 0$) das gewöhnliche Ohmsche Gesetz $\mathfrak{E} = \dfrac{\mathfrak{j}}{\sigma}$ gelten muß. Man erhält $B\,(\mathfrak{v}_e - \mathfrak{v}_m) = -\dfrac{e\,\mathfrak{j}}{\sigma}$ und damit an Stelle von (16)

$$\mathfrak{j} = \sigma\left(\mathfrak{E} + \frac{m}{e}\,\dot{\mathfrak{v}}_e\right). \tag{17}$$

Führt man hier mit Hilfe der Gleichung

$$\mathfrak{j} = n\,e\,(\mathfrak{v}_m - \mathfrak{v}_e)$$

die experimentell gegebene Größe $\mathfrak{v}_m$ ein, so wird auch

$$\mathfrak{j} = \sigma\left(\mathfrak{E} + \frac{m}{e}\,\dot{\mathfrak{v}}_m - \frac{m}{n e^2}\,\frac{\partial\,\mathfrak{j}}{\partial\,t}\right). \tag{18}$$

Dieser neue Ausdruck ist durch das Glied mit $\partial\mathfrak{j}/\partial t$ von (16) verschieden. Die Form (18) des Ohmschen Gesetzes wird im Spezialfall $\mathfrak{v}_m = 0$ seit langem benutzt, um die Abweichung des optischen Verhaltens der Metalle von der ursprünglichen Maxwellschen Theorie zu erklären[1]). Sie besagt hier, daß für periodische Vorgänge mit der Kreisfrequenz ω die gewöhnliche Leitfähigkeit σ zu ersetzen ist durch die komplexe Leitfähigkeit

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{1 + \dfrac{i\,\omega\,\sigma\,m}{n\,e^2}}.$$

Untersucht man mit diesem Ansatz die Ausbreitung einer ebenen Welle von der Form $e^{i\,(\omega\,t\,-\,p\,z)}$ gemäß den Maxwellgleichungen, so erhält man im Falle $\dfrac{\omega\,\sigma\,m}{n\,e^2} \gg 1$ für p den von ω und σ unabhängigen Wert

$$p^2 = -\,\frac{4\,\pi\,n\,e^2}{m\,c^2}.$$

---

[1]) Siehe z. B. K. Försterling, Lehrbuch der Optik, Kap. III, § 5.

Die reziproke Eindringungstiefe $|p|$ wird also identisch mit der oben (10) ermittelten reziproken Breite $|\beta|$ der stromführenden Schicht unserer rotierenden Kugel und beträgt auch im limes $\sigma \to \infty$ einige hundert Atomabstände.

Eine andere Art, die Wirksamkeit des letzten Summanden zur Anschauung zu bringen, gewinnt man im Falle $\mathfrak{v}_m = 0$ durch Integration von (18) bei gegebenem zeitlichen Verlauf der Feldstärke $\mathfrak{E}(t)$. Man erhält

$$\mathfrak{j}(t) = \frac{n e^2}{m} \int_{-\infty}^{t} \mathfrak{E}(\vartheta) e^{-\frac{n e^2}{m \sigma}(t-\vartheta)} \, \mathrm{d}\vartheta.$$

Nach partieller Integration läßt sich dafür auch schreiben:

$$\mathfrak{j}(t) = \sigma \left\{ \mathfrak{E}(t) - \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial \mathfrak{E}(\vartheta)}{\partial \vartheta} e^{-\frac{n e^2}{m \sigma}(t-\vartheta)} \, \mathrm{d}\vartheta \right\}.$$

Aus diesen beiden Ausdrücken sieht man leicht, wie z. B. der Strom beim plötzlichen Einschalten von $\mathfrak{E}$ kontinuierlich anwächst und sich exponentiell dem durch das gewöhnliche Ohmsche Gesetz gegebenen Sättigungswert nähert.

Wir wollen nun das Problem für den normalen Leiter lösen, sowohl unter Verwendung des Ohmschen Gesetzes in der Form (16) (Fall I) als auch unter Einführung des physikalisch plausibleren Ansatzes (18) (Fall II). Die Rechnung läßt sich für diese beiden Fälle weitgehend gemeinsam durchführen.

Zunächst ist es wiederum angezeigt, das Vektorpotential $\mathfrak{A}$ einzuführen. Dann gilt

$$\Delta \mathfrak{A} = -\frac{4\pi}{c} \mathfrak{j}, \quad \operatorname{div} \mathfrak{A} = 0. \tag{19}$$

Eliminiert man ferner auf Grund von (16) und (18) die elektrische Feldstärke, so läßt sich das Induktionsgesetz in der folgenden Weise für die beiden Fälle anschreiben:

$$\left.\begin{aligned} &\text{Fall I:} \quad \dot{\mathfrak{A}} = \frac{m c}{e} [\dot{\mathfrak{u}}_m \mathfrak{r}] - \frac{c}{\sigma} \mathfrak{j}; \\ &\text{Fall II:} \quad \dot{\mathfrak{A}} = \frac{m c}{e} [\dot{\mathfrak{u}}_m \mathfrak{r}] - \frac{c}{\sigma} \mathfrak{j} - \frac{m c}{n e^2} \frac{\partial \mathfrak{j}}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

In diesen Gleichungen ist $\mathfrak{u}_m$ als Funktion der Zeit vorgegeben, zu berechnen sind $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{j}$ als Funktionen des Ortes und der Zeit. Dabei sind die Lösungen

für das Innere der Kugel an die im Außenraum gültigen so anzuschließen, daß sowohl $\mathfrak{A}$ wie auch $\mathfrak{H} = \operatorname{rot} \mathfrak{A}$ stetig an der Kugeloberfläche sind.

Für die Integration ist es vorteilhaft, wenn man u_m, $\mathfrak{A}$ und j als Fourierintegrale nach der Zeit ansetzt:

$$u_m = \int_{-\infty}^{+\infty} u_\nu e^{2\pi i \nu t} \, d\nu, \quad \mathfrak{A} = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{A}_\nu e^{2\pi i \nu t} \, d\nu, \quad j = \int_{-\infty}^{+\infty} j_\nu e^{2\pi i \nu t} \, d\nu. \tag{21}$$

Dann lauten die Gleichungen für die von den Raumkoordinaten abhängigen Fourierkoeffizienten:

$$\Delta \mathfrak{A}_\nu = -\frac{4\pi}{c} j_\nu, \quad \operatorname{div} \mathfrak{A}_\nu = 0;$$

ferner:

$$\text{Fall I:} \quad 2\pi i \nu \mathfrak{A}_\nu = \frac{2\pi i \nu m c}{e} [u_\nu \mathfrak{r}] - \frac{c}{\sigma} j_\nu,$$

$$\text{Fall II:} \quad 2\pi i \nu \mathfrak{A}_\nu = \frac{2\pi i \nu m c}{e} [u_\nu \mathfrak{r}] - \frac{c}{\sigma}\left(1 + \frac{2\pi i \nu m \sigma}{n e^2}\right) j_\nu.$$

Eliminiert man aus diesen beiden Gleichungen die Koeffizienten j_ν, so erhält man in beiden Fällen für $\mathfrak{A}_\nu$ das Gleichungssystem

$$\Delta \mathfrak{A}_\nu + \gamma^2 \mathfrak{A}_\nu = \frac{m c}{e} \gamma^2 [u_\nu \mathfrak{r}], \tag{22}$$

wobei γ^2 bestimmt wird durch:

$$\left.\begin{aligned} \gamma^2 &= -\frac{8\pi^2 i \nu \sigma}{c^2} && \text{im Fall I,} \\ \gamma^2 &= -\frac{8\pi^2 i \nu \sigma}{c^2\left(1 + \frac{2\pi i \nu \sigma m}{n e^2}\right)} && \text{im Fall II.} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

Die Lösung von (22), welche sich stetig an die Lösungen im Außenraum anschließt, läßt sich genau so wie oben finden, mit dem alleinigen Unterschied, daß jetzt außer der Stetigkeit von $\mathfrak{A}$ auch die von $\mathfrak{H}$, also auch die der Ableitungen von $\mathfrak{A}$ gefordert wird. Dadurch wird die Lösung eindeutig; sie lautet:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{A}_\nu &= \frac{m c}{e} [u_\nu \mathfrak{r}]\left(1 - \frac{3(\gamma R)^{1/2}}{(\gamma r)^{3/2}} \frac{J_{3/2}(\gamma r)}{J_{1/2}(\gamma R)}\right) && \text{im Innern der Kugel,} \\ \mathfrak{A}_\nu &= -\frac{m c}{e} [u_\nu \mathfrak{r}] \frac{R^3}{r^3} \frac{J_{3/2}(\gamma R)}{J_{1/2}(\gamma R)} && \text{im Außenraum.} \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

Daraus ergibt sich für die Fourierkomponente des im Innern fließenden Stromes:

$$\mathfrak{j}_\nu = -\frac{3\gamma^2 m c^2}{4\pi e}\,[\mathfrak{u}, \mathfrak{r}]\,\frac{(\gamma R)^{1/2}}{(\gamma r)^{3/2}}\,\frac{J_{3/2}(\gamma r)}{J_{1/2}(\gamma R)}. \tag{25}$$

Will man noch nach (21) die Integration über ν ausführen, so kann man dies durch geeignete Verschiebung des Integrationsweges in der komplexen ν-Ebene und durch Residuenbildung an den Nullstellen von $J_{1/2}(\gamma R)$ erreichen. Wir wollen diese Rechnungen hier nicht durchführen, da sich die für uns wichtigen Schlüsse bereits aus der Gestalt der Fourierkomponenten (24) und (25) ziehen lassen.

Uns interessieren hier die Werte, die $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{j}$ als Funktionen von ν für limes $\sigma \to \infty$ annehmen. Nun ist es nach der Theorie der Fourierschen Integrale im vorliegenden Falle gestattet, diesen Grenzübergang bereits in den Fourierkomponenten vorzunehmen. (Bedingung dafür ist, daß sich ein von ν und σ unabhängiger Wert als obere Schranke für die Absolutbeträge der Fourierkoeffizienten finden läßt.) Nun muß man die beiden Fälle einzeln behandeln.

Im ersten Falle geht beim Grenzübergang γ^2 gegen $-i\infty$. Dann werden die Besselfunktionen in (24) und (25) exponentiell unendlich, und zwar $J_{1/2}(\gamma R)$ stärker als $J_{3/2}(\gamma r)$, da $r < R$. Also verschwindet beim Grenzübergang $\mathfrak{j}_\nu$ und damit auch $\mathfrak{j}$; es fließt also in diesem Falle im Supraleiter kein Volumenstrom. Ferner geht beim Grenzübergang $\frac{J_{5/2}(\gamma R)}{J_{3/2}(\gamma R)} \to -1$, so daß man für die Fourierkomponenten des Vektorpotentials inner- und außerhalb der Kugel erhält:

$$\mathfrak{A}_\nu = \frac{m c}{e}\,[\mathfrak{u}, \mathfrak{r}] \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{A}_\nu = \frac{m c}{e}\,[\mathfrak{u}, \mathfrak{r}]\,\frac{R^3}{r^3}.$$

Daraus ergibt sich das Vektorpotential selbst:

$$\mathfrak{A} = \frac{m c}{e}\,[\mathfrak{u}_m \mathfrak{r}] \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{A} = \frac{m c}{e}\,[\mathfrak{u}_m \mathfrak{r}]\,\frac{R^3}{r^3},$$

in vollkommener Übereinstimmung mit der im ersten Abschnitt diskutierten Näherungslösung.

Im zweiten Falle geht beim Grenzübergang $\sigma \to \infty$ nach (23) γ^2 über in den in (10) angegebenen Wert $\beta^2 = -\frac{4\pi n e^2}{m c^2}$ und wird somit unabhängig

von ν. Daher läßt sich die Integration nach ν zufolge (21) ausführen und ergibt:

$$\mathfrak{A} = \frac{m\,c}{e}\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\left(1 - \frac{3\,(\beta R)^{1/2}}{(\beta r)^{3/2}}\,\frac{J_{3/2}(\beta r)}{J_{1/2}(\beta R)}\right) \quad \text{im Kugelinnern,}$$

$$\mathfrak{A} = -\frac{m\,c}{e}\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\,\frac{R^3}{r^3}\,\frac{J_{3/2}(\beta R)}{J_{1/2}(\beta R)} \quad \text{im Außenraum.}$$

Für den Volumenstrom erhält man analog

$$\mathfrak{j} = 3\,n\,e\,[\mathfrak{u}_m\,\mathfrak{r}]\,\frac{(\beta R)^{1/2}}{(\beta r)^{3/2}}\,\frac{J_{3/2}(\beta r)}{J_{1/2}(\beta R)}.$$

Diese Formeln stimmen genau überein mit den entsprechenden Formeln (15) usw.

4. Allgemeine Bemerkungen über die Stromverteilung in Supraleitern. Unter den unendlich vielen Lösungen der Grundgleichungen für das Feld einer in Rotation versetzten, supraleitenden Kugel haben wir oben zwei bestimmte herausgegriffen, von denen die eine dadurch ausgezeichnet war, daß sie allein unter allen Lösungen keinen Oberflächenstrom besitzt. Es ergab sich vielmehr ein Volumenstrom, der sich auf eine schmale Zone an der Kugeloberfläche von durchaus endlicher Breite ($\gtrsim 10^{-6}$ cm) zusammendrängt. Diese Lösung stellt übrigens im ganzen übrigen Raum außer in dieser schmalen Zone praktisch die gleiche Feldverteilung dar wie die erste der beiden herausgegriffenen Lösungen, bei der — in Übereinstimmung mit den üblichen Vorstellungen über Supraleiter — im Innern kein Volumenstrom auftritt, wenn vor Beginn des Versuchs im Innern kein Strom bestand. Die Lösung ohne Flächenstrom ergibt sich zwanglos durch Grenzübergang zu unendlich großer Leitfähigkeit aus einer Lösung des gleichen Problems für einen gewöhnlichen Leiter, wenn man am Ohmschen Gesetz die durch (18) gegebene, den Einschaltvorgang berücksichtigende Korrektur anbringt.

Es ist vielleicht von Interesse, daß die Unbestimmtheit in der Lösung der Maxwellgleichungen für Supraleiter sowie die Existenz einer Lösung ohne Oberflächenstrom nicht nur beim vorliegenden Problem der in Rotation versetzten Kugel, sondern auch bei anderen „Einschaltprozessen" bei Supraleitern besteht. Wir wollen, um dies zu zeigen, den Fall näher untersuchen, daß in einer ursprünglich stromlosen supraleitenden Kugel durch Einschalten eines äußeren homogenen Magnetfeldes ein Strom induziert wird; gefragt ist nach der Feld- und Stromverteilung nach dem Einschaltprozeß. Gewöhnlich wird dies Problem durch die mit dem Induktionsgesetz begründete Annahme gelöst, daß im Innern der supraleitenden Kugel kein Magnetfeld entstehen kann. Dann verlangt die Stetigkeitsbedingung, daß das Feld im Außenraum an der Kugeloberfläche

keine Normalkomponente besitzt. Diese Feldverteilung ist bekanntlich dann gegeben, wenn man dem konstanten, von außen angelegten Feld $\mathfrak{H}_0$ ein Dipolfeld überlagert, welches von einem Dipol mit dem magnetischen Moment

$$\mathfrak{m} = -\tfrac{1}{2}\,\mathfrak{H}_0 R^3 \tag{26}$$

herzurühren scheint. Die Größe der bei dieser Überlagerung auftretenden Tangentialkomponente von $\mathfrak{H}$ an der Kugelfläche gibt dann das $4\pi/c$fache der Stromdichte des in der Oberfläche fließenden Flächenstromes.

Setzt man nun wieder die strengen Grundgleichungen für diesen Einschaltprozeß an, so besteht hier gegenüber den Gleichungen (9) und (9a) des oben behandelten Problems nur der Unterschied, daß oben eine Inhomogenität in der Differentialgleichung auftrat, welche durch die der Kugel aufgezwungene Rotation $\mathfrak{u}_m$ bedingt war, während hier zwar die Differentialgleichung homogen, dafür aber die Randbedingung inhomogen ist: Es muß $\mathfrak{H} \to \mathfrak{H}_0$ gehen für $r \to \infty$. Diese beiden Probleme lassen sich aufeinander zurückführen. Macht man in (9) den Ansatz

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{A}_1 + \frac{m\,c}{e}\,[\mathfrak{u}_m \mathfrak{r}], \tag{27}$$

so erhält man für $\mathfrak{A}_1$ die homogenen Differentialgleichungen

$$\Delta \mathfrak{A}_1 + \beta^2 \mathfrak{A}_1 = 0, \quad \operatorname{div} \mathfrak{A}_1 = 0, \tag{28}$$

welche unter der Randbedingung $\mathfrak{A}_1 \to -\dfrac{m\,c}{e}\,[\mathfrak{u}_m \mathfrak{r}]$ für $\mathfrak{r} \to \infty$ zu lösen sind; ferner geht (8a) wegen (6) über in die Beziehung

$$\mathfrak{A}_1 = -\frac{m\,c}{n\,e^2}\,\mathfrak{j}. \tag{29}$$

Die beiden Gleichungen (28) für $\mathfrak{A}_1$ stellen aber genau die Grundgleichungen für das Vektorpotential in dem hier behandelten Problem dar, wenn man an die Stelle der angegebenen Randbedingung die Bedingung $\mathfrak{A}_1 \to \frac{1}{2}\,[\mathfrak{H}_0 \mathfrak{r}]$ für $\mathfrak{r} \to \infty$ setzt. Die oben gefundenen Lösungen können daher vollinhaltlich hier übernommen werden, wenn man überall

$$\mathfrak{u}_m \text{ durch } -\frac{e}{2\,m\,c}\,\mathfrak{H}_0 \tag{30a}$$

und

$$\mathfrak{A} \text{ durch } \mathfrak{A} - \tfrac{1}{2}\,[\mathfrak{H}_0 \mathfrak{r}] \tag{30b}$$

ersetzt. Es ist dies offenbar nichts anderes als die Aussage des Larmortheorems über die Äquivalenz eines homogenen Magnetfeldes mit einer Drehung des Bezugssystems mit der Winkelgeschwindigkeit $-\dfrac{e}{2\,m\,c}\,\mathfrak{H}_0$.

Es bestehen also auch hier unendlich viele Lösungen der Grundgleichungen, solange man einen Flächenstrom zuläßt. Dagegen gibt es nur eine, die keinen Flächenstrom besitzt. Bei dieser ist die Stromverteilung nach (15) gegeben durch

$$\mathfrak{j} = -\frac{3}{2}\frac{n e^2}{m c}[\mathfrak{H}_0 \mathfrak{r}]\frac{(\beta R)^{1/2}}{(\beta r)^{3/2}}\frac{J_{3/2}(\beta r)}{J_{1/2}(\beta R)}.$$

Diese Lösung führt zum Wert

$$\mathfrak{m} = +\frac{1}{2}\mathfrak{H}_0 R^3 \frac{J_{5/2}(\beta R)}{J_{1/2}(\beta R)}$$

für das resultierende magnetische Dipolmoment.

In gleicher Weise wie im dritten Abschnitt kann man auch hier die Lösung dadurch gewinnen, daß man das gleiche Problem (Einschalten eines äußeren Magnetfeldes bei ruhender Kugel) für eine Metallkugel mit gewöhnlicher Leitfähigkeit löst und nachträglich den Grenzübergang $\sigma \to \infty$ ausführt. Auch hier kann man auf Grund von (30a) und (30b) die oben gefundenen Lösungen (24) und (25) auf das vorliegende Problem übertragen und gelangt somit auch hier wieder im limes $\sigma \to \infty$ zu unserer ausgezeichneten Lösung mit reinem Volumenstrom, wenn man von dem modifizierten Ohmschen Gesetz (18) ausgeht.

Wir möchten zum Schluß noch auf einen interessanten Zusammenhang zwischen den hier entwickelten Vorstellungen und der gewöhnlichen Theorie des *Skineffektes* hinweisen. Fließt in einem Leiter ein Wechselstrom von der Frequenz ν, so drängt sich dieser Strom bei zunehmender Leitfähigkeit und zunehmender Frequenz auf einen immer schmäleren Bereich in der Nähe der Oberfläche zusammen. Die Breite dieses Gebietes, also etwa die Entfernung von der Oberfläche, bis zu der der Strom etwa auf den e-ten Teil abgefallen ist, beträgt bekanntlich

$$d = \frac{c}{\sqrt{8\pi^2 \nu \sigma}}. \tag{31}$$

Dieser Wert stimmt genau überein mit dem Wert $\frac{1}{|\gamma|}$, den wir in (23) im Fall I für die Breite des Gebietes gefunden haben, welches von dem der Fourierkomponente $\mathfrak{j}_\nu$ entsprechenden Wechselstrom der Frequenz ν durchflossen wird. Diese Übereinstimmung ist nicht verwunderlich, da wir den Wert (23) für γ^2 im Fall I ja auf Grund des Ohmschen Gesetzes in der normalen Form gefunden haben.

Nun wurde in (18) eine modifizierte Form des Ohmschen Gesetzes vorgeschlagen, welche bei Berücksichtigung der Massenträgheit der Elektronen dem zeitlichen Anwachsen des Stromes bei Einschaltprozessen

in sehr plausibler Weise gerecht wird und welche sich für die Durchführung des Grenzüberganges zu Supraleitern als besonders vorteilhaft erwiesen hat. Geht man von diesem Gesetz aus, so ergibt sich für die Eindringungstiefe des Stromes der von (31) abweichende Ausdruck

$$d' = \frac{c}{\sqrt{8\pi^2 \nu\sigma}} \sqrt[4]{1 + \left(\frac{2\pi\nu\sigma m}{ne^2}\right)^2}. \tag{32}$$

Solange $\frac{2\pi\nu\sigma m}{ne^2} \ll 1$, geht der neue Wert d' in den alten Wert d über. Abweichungen treten erst auf, wenn $\frac{2\pi\nu\sigma m}{ne^2} \sim 1$. Setzt man hier für n etwa 1/10 der Loschmidtschen Zahl an, so liegt diese Grenze bei $\nu\sigma \sim 2{,}5 \cdot 10^{20}$. Da die Leitfähigkeit für Cu bei Zimmertemperatur $\sigma = 5{,}14 \cdot 10^{17}$ ist, so würde in diesem Falle die Grenze bei $\nu \sim 5 \cdot 10^{12}\,\mathrm{sec}^{-1}$ liegen, also bei Wellenlängen von $\lambda \sim 0{,}06$ mm.

Wesentlich wird der Unterschied zwischen (31) und (32) für solche Werte von ν und σ, für die $\frac{2\pi\nu\sigma m}{ne^2} \gg 1$. Dann erhalten wir für d' das Grenzgesetz

$$\lim_{\nu\sigma \to \infty} d' = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}}. \tag{33}$$

Es ergibt sich hier also eine endliche Eindringungstiefe für den Grenzfall $\nu\sigma \to \infty$, welche wieder genau mit der durch (10) gegebenen Dicke $\frac{1}{|\beta|}$ im Falle der supraleitenden Kugel übereinstimmt und welche nach den Abschätzungen des zweiten Abschnittes mindestens hundert Atomabstände umfaßt. Bei wesentlich höheren Frequenzen kann der Verschiebungsstrom allerdings nicht mehr vernachlässigt werden. Bedingung dafür ist, daß $\frac{1}{c}\dot{\mathfrak{E}} \ll \frac{4\pi}{c}\mathfrak{j}$. Mit $\mathfrak{E} \approx 2\pi\nu\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{j} \approx \sigma^*\mathfrak{E}$ folgt daraus $\nu \ll |2\sigma^*| < \frac{ne^2}{\pi\nu m}$, woraus sich $\nu \ll 10^{15}\,\mathrm{sec}^{-1}$ ergibt. Die Formeln (32) und (33) sind also oberhalb $\nu \approx 10^{14}\,\mathrm{sec}^{-1}$ nicht mehr anwendbar. In diesem Gebiet verlieren aber die ganzen Überlegungen der vorliegenden Arbeit ohnehin ihre Gültigkeit, weil wir bereits in die Nähe der Eigenfrequenzen der gebundenen Elektronen kommen.

Die durch (32) gegebene Modifikation für die Eindringungstiefe beim Skineffekt ist deshalb von Bedeutung, weil man bisher stets auf Grund der alten Formel (31) schließen zu dürfen glaubte, daß bei Supraleitern der Strom überhaupt nicht in das Metall eindringen kann und man es daher hier mit einem reinen Oberflächenstrom zu tun hat.

Integrale Theorie von Feld und Materie.

Von **Rascheo Zaycoff** in Sofia.

(Eingegangen am 11. August 1933.)

Gravitation, Elektromagnetismus und Kohäsionsdruck der Materie finden ihren natürlichen Platz in einem allgemeinen metrischen Raum von fünf Dimensionen. Die Diracsche Wellenmechanik läßt sich in eine fünfdimensionale kovariante Form bringen, in die keine überschüssigen Größen eingehen und die für alle Korpuskeln der Materie gültig ist. Es wird zuletzt die Wirkungsfunktion des gesamten Feldes und der Materiewellen aufgestellt.

§ 1. Riemannsche und allgemeine metrische Räume. Lokale Achsensysteme. In einem Riemannschen Raum von n Dimensionen, dessen Metrik vermöge der Komponenten des Grundtensors $g_{\mu\nu}$ ausgedrückt wird, haben die kovarianten Ableitungen des n. Vektors A^μ die wohlbekannte Form:

$$A^\mu_{;\varrho} = A^\mu_{,\varrho} + \left\{ \begin{matrix} \tau\,\varrho \\ \mu \end{matrix} \right\} A^\tau, \tag{1}$$

wobei $\left\{ \begin{matrix} \tau\,\varrho \\ \mu \end{matrix} \right\}$ die Kristoffelschen Symbole zweiter Art darstellen. Wir haben freilich die identischen Beziehungen

$$g_{\mu\nu;\varrho} \equiv 0. \tag{2}$$

Jedem Punkte des Raumes ordnen wir je ein kartesisches System von n Achsen zu und bezeichnen die Projektionen des n. Vektors A^μ auf denselben mit $A_{\bar\nu}$. Es ist

$$A_{\bar\nu} = \gamma_{\bar\nu\tau} A^\tau; \quad A^\mu = \gamma^\mu_{\bar\tau} A_{\bar\tau} \tag{3}$$

mit den Beziehungen

$$\gamma_{\bar\mu\tau}\gamma^\tau_{\bar\nu} = \delta_{\bar\mu\bar\nu}; \quad \gamma_{\bar\tau\mu}\gamma_{\bar\tau\nu} = g_{\mu\nu}. \tag{4}$$

Die Komponenten $g_{\mu\nu}$ ändern sich nicht, wenn man die lokalen kartetischen Systeme einer beliebigen Rotation

$$\gamma'^{\mu}_{\bar\nu} = \vartheta_{\bar\nu\bar\tau}\gamma^\mu_{\bar\tau} \tag{5}$$

unterwirft, wobei die Koeffizienten der eigentlich-orthogonalen Substitution $\vartheta_{\bar\nu\bar\tau}$ ortsabhängig sind. Die gegenüber (5) kovarianten Ableitungen der $A_{\bar\nu}$ können wie folgt:

$$A_{\bar\nu;\varrho} = A_{\bar\nu,\varrho} + \Gamma_{\bar\tau\varrho\bar\nu} A_{\bar\tau} \tag{6}$$

geschrieben werden, worin die in den Indizes $\bar{\tau}$, $\bar{\nu}$ antisymmetrischen Größen $\Gamma_{\bar{\tau}\varrho\bar{\nu}}$ die Riccischen Rotationskoeffizienten darstellen, deren eindeutige Bestimmung auf Grund der identischen Beziehungen

$$\gamma^{\mu}_{\bar{\nu};\varrho} = \gamma^{\mu}_{\bar{\nu},\varrho} + \begin{Bmatrix} \tau\,\varrho \\ \mu \end{Bmatrix} \gamma^{\tau}_{\bar{\nu}} + \Gamma_{\bar{\tau}\varrho\bar{\nu}}\,\gamma^{\mu}_{\bar{\tau}} \equiv 0 \tag{7}$$

geschieht.

In einem allgemeinen metrischen Raum nehmen die kovarianten Ableitungen der A^{μ} die folgende Form

$$A^{\mu}_{|\varrho} = A^{\mu}_{;\varrho} + g^{\mu\nu} \cdot T_{\tau\varrho\nu}\, A^{\tau} \tag{8}$$

an, wobei die Komponenten des Torsionstensors $T_{\tau\varrho\nu}$ in den Indizes τ, ν antisymmetrisch sind, so daß wir auf Grund der (2) die identischen Beziehungen

$$g_{\mu\nu|\varrho} \equiv 0 \tag{9}$$

erhalten.

Die kovarianten Ableitungen der $A_{\bar{\nu}}$ lauten jetzt:

$$A_{\bar{\nu}|\varrho} = A_{\bar{\nu};\varrho} + T_{\bar{\tau}\varrho\bar{\nu}}\, A_{\bar{\tau}}. \tag{10}$$

Setzen wir ähnlich wie bei (7)

$$\gamma^{\mu}_{\bar{\nu}|\varrho} = \gamma^{\mu}_{\bar{\nu};\varrho} + g^{\mu\nu} \cdot T_{\tau\varrho\nu}\,\gamma^{\tau}_{\bar{\nu}} + T_{\bar{\tau}\varrho\bar{\nu}}\,\gamma^{\mu}_{\bar{\tau}} \equiv 0, \tag{11}$$

so ergibt sich aus (4), (7), (11)

$$T_{\bar{\tau}\varrho\bar{\nu}} = \gamma^{\tau}_{\bar{\tau}}\,\gamma^{\nu}_{\bar{\nu}} \cdot T_{\tau\varrho\nu}. \tag{12}$$

Es folgen ferner die Vertauschungsbeziehungen

$$A^{\mu}_{|\varkappa|\varrho} - A^{\mu}_{|\varrho|\varkappa} = -\,g^{\mu\tau} \cdot G_{\tau\sigma\varkappa\varrho}\, A^{\sigma} - g^{\sigma\tau} \cdot (T_{\varkappa\varrho\tau} - T_{\varrho\varkappa\tau})\, A^{\mu}_{|\sigma}, \tag{13}$$

worin

$$G_{\tau\sigma\varkappa\varrho} = R_{\tau\sigma\varkappa\varrho} - T_{\sigma\varkappa\tau;\varrho} + T_{\sigma\varrho\tau;\varkappa} + g^{\mu\nu} \cdot (T_{\mu\varkappa\tau}\, T_{\sigma\varrho\nu} - T_{\mu\varrho\tau}\, T_{\sigma\varkappa\nu}) \tag{14}$$

und $R_{\tau\sigma\varkappa\varrho}$ die Komponenten des Riemannschen Krümmungstensors darstellen.

Die Größen $G_{\tau\sigma\varkappa\varrho}$ sind in den Indexpaaren τ, σ und $\varkappa, \varrho$ antisymmetrisch. Sie beschreiben die Struktur des betrachteten Raumes. Setzen wir

$$R = g^{\tau\varkappa} g^{\sigma\varrho} \cdot R_{\tau\sigma\varkappa\varrho}; \qquad T_{\tau} = g^{\varrho\nu} \cdot T_{\tau\varrho\nu}, \tag{15}$$

so wird die Strukturinvariante durch

$$G = g^{\tau\varkappa} g^{\sigma\varrho} \cdot G_{\tau\sigma\varkappa\varrho} = R - 2\,T^{\tau}_{;\tau} - T_{\tau}\,T^{\tau} + T_{\tau\varrho\nu}\,T^{\varrho\tau\nu} \tag{16}$$

gegeben.

§ 2. Fünfdimensionaler Raum mit vollkommener Zylindrizität. Lokale Lorentzsysteme. Spezielle Torsionsverhältnisse. Wirkungsfunktion des Feldes. Nun betrachten wir einen allgemeinen metrischen Raum, dessen Koordinaten x^1, x^2, x^3, x^0 reell und x^4 imaginär sind. Die fünfte Koordinate x^0 sei allen raum-zeitlichen Richtungen normal, d. h.

$$g_{m\,0} = 0 \quad (m = 1, 2, 3, 4). \tag{17}$$

Wir setzen auch

$$g_{00} = 1, \tag{18}$$

so folgt

$$g^{m\,0} = 0, \quad g^{00} = 1. \tag{19}$$

Nehmen wir erfahrungsmäßig an, daß keine Größe von x^0 abhängen darf, so sind von den $\left\{\begin{matrix}\tau\,\varrho\\ \mu\end{matrix}\right\}$, $R_{\tau\sigma\varkappa\varrho}$ nur $\left\{\begin{matrix}t\,r\\ m\end{matrix}\right\}$, $R_{t\,s\,k\,r}$ von Null verschieden, die sich in bekannter Weise vermöge $g_{m\,n}$ ausdrücken lassen. Wir können ferner eine solche Rotation (5) ausführen, daß die fünfte Achse der lokalen kartesischen Systeme in Richtung und Vorzeichen mit der fünften Koordinatenlinie x^0 zusammenfällt, d. h.

$$\gamma^{\bar{0}}_{\bar{m}} = \gamma_{\bar{m}\,\bar{0}} = 0. \tag{20}$$

Aus (4), (17), (18), (20) folgt dann

$$\gamma^{\bar{m}}_{\bar{0}} = \gamma_{\bar{0}\,\bar{m}} = 0; \quad \gamma_{\bar{0}\,\bar{0}} = \gamma^{\bar{0}}_{\bar{0}} = 1; \quad \gamma_{\bar{m}\,\bar{r}}\,\gamma^{\bar{r}}_{\bar{n}} = \delta_{\bar{m}\,\bar{n}}; \quad \gamma_{\bar{r}\,\bar{m}}\,\gamma_{\bar{r}\,\bar{n}} = g_{m\,n}. \tag{21}$$

Wir bezeichnen diese Achsensysteme als lokale Lorentzsche. Aus (5), (20), (21) wird klar, daß alle Rotationen, welche die Lorentzsysteme ineinander überführen, die folgende Form

$$\gamma^{\prime\,\bar{s}}_{\bar{m}} = \vartheta_{\bar{m}\,\bar{r}}\,\gamma^{\bar{s}}_{\bar{r}}, \quad \vartheta_{\bar{r}\,\bar{0}} = \vartheta_{\bar{0}\,\bar{r}} = 0, \quad \vartheta_{\bar{0}\,\bar{0}} = 1 \tag{22}$$

haben. Es ist eine merkwürdige Tatsache, daß die ortsabhängigen Transformationen der Wellenfunktionen ψ mit (22) äquivalent sind. Sie lassen sich aber nicht im Sinne der allgemeinen Rotationen (5) erweitern. Es ist also

$$\Gamma_{\bar{l}\,r\,\bar{n}} = \gamma_{\bar{n}\,s} \cdot \left(\gamma^{\bar{s}}_{\bar{l},\,r} + \left\{\begin{matrix}k\,r\\ s\end{matrix}\right\}\gamma^{\bar{k}}_{\bar{l}}\right), \tag{23}$$

wobei die übrigen $\Gamma_{\bar{\tau}\,\bar{\varrho}\,\bar{\nu}}$ verschwinden.

Nun setzen wir

$$F_{\mu\,\nu} = \Phi_{\nu,\,\mu} - \Phi_{\mu,\,\nu}, \tag{24}$$

wobei Φ_μ die kovarienten Komponenten eines Fünfervektors

$$\Phi_m, \quad \Phi_0 = -\Phi \tag{25}$$

darstellen. Es ist in vierdimensionaler Schreibweise

$$F_{mn} = \Phi_{n,m} - \Phi_{m,n}, \quad F_{m0} = -\Phi_{,m}. \tag{26}$$

Sind ferner u^μ die kontravarianten Komponenten eines anderen Fünfervektors, dessen absolute Länge (imaginär) willkürlich ist, und bedeutet

$$\varkappa = \frac{8\pi k}{c^4}, \tag{27}$$

so wollen wir die Tensorkomponenten $T_{\tau\varrho\nu}$ folgendermaßen vermöge $F_{\mu\nu}$ und u^μ ausdrücken:

$$T_{\tau\varrho\nu} = \left(-\frac{\varkappa}{6\,u_\tau u^\tau}\right)^{1/2} \{F_{\nu\varrho}u_\tau - F_{\tau\varrho}u_\nu - 2F_{\tau\nu}u_\varrho + F_{\nu\varkappa}u^\varkappa g_{\varrho\tau} - F_{\nu\varkappa}u^\varkappa g_{\varrho\tau}\}, \tag{28}$$

woraus für die Größen T_τ in (15) folgt:

$$T_\tau = \left(-\frac{\varkappa}{6\,u_\tau u^\tau}\right)^{1/2} F_{\tau\varrho}\,u^\varrho. \tag{29}$$

Eine Rechnung liefert:

$$G = -2\,T^\tau_{;\tau} + R - \frac{\varkappa}{2}F_{\sigma\tau}F^{\sigma\tau}. \tag{30}$$

Es sei nun bemerkt, daß auf Grund von (17), (18), (19)

$$T^\tau_{;\tau} = T^r_{;r}. \tag{31}$$

Die Summe der zweiten und dritten Glieder auf der rechten Seite von (30) stellt die einzige direkt aus der Struktur hervorgehende absolute Invariante dar, welche von dem Fünfervektor u^μ nicht abhängt. Wir können deshalb ohne Willkür die Größe

$$\mathfrak{H} = -\frac{1}{2\varkappa}(G + 2\cdot T^\tau_{;\tau})\sqrt{g} = -\frac{1}{2\varkappa}R\sqrt{g} + \frac{1}{4}F_{\sigma\tau}F^{\sigma\tau}\sqrt{g} \tag{32}$$

als Wirkungsdichte des gesamten Feldes betrachten.

§ 3. Die Wellenfunktionen ψ und ihre Transformationen. Wellentensoren. Wir bezeichnen mit ψ acht komplexe Funktionen, welche außer ihrer gewöhnlichen Invarianz noch die folgenden Transformationseigenschaften haben.

Bei den kontinuierlichen Rotationen der lokalen Lorentzsysteme (22) haben wir

$$\left.\begin{aligned} \psi'(s) &= p(sr)\,\psi(r), & \psi^{*\prime}(s) &= \psi^*(r)\,p^\dagger(rs) \\ \psi'(s+4) &= p(sr)\,\psi(r+4), & \psi^{*\prime}(s+4) &= \psi^*(r+4)\,p^\dagger(rs) \end{aligned}\right\} \quad (s,r=1,2,3,4), \tag{33}$$

wobei ψ^* die konjugiert-komplexe der ψ, $p^\dagger$ die transponierten konjugiert-komplexe der p bedeuten. Bei der Transformation

$$\Phi'_m = \Phi_m - \lambda_{,m} \tag{34}$$

haben wir ferner

$$\left.\begin{aligned} \psi'(s) &= \psi(s)\, e^{i\varepsilon\lambda}, & \psi^{*\prime} &= \psi^*(s)\, e^{-i\varepsilon\lambda} \\ \psi'(s+4) &= \psi(s+4)\, e^{-i\varepsilon\lambda}, & \psi^{*\prime} &= \psi^*(s+4)\cdot e^{i\varepsilon\lambda} \end{aligned}\right\} \quad (s = 1,2,3,4), \tag{35}$$

worin ε eine positive Konstante darstellt.

Vermöge der zweireihigen Matrizen

$$\left.\begin{aligned} \gamma_1 &= \begin{matrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{matrix}, & \gamma_2 &= \begin{matrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{matrix}, & \gamma_3 &= \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{matrix}, & \delta &= \begin{matrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{matrix}, \end{aligned}\right\} \tag{36}$$

bilden wir die folgenden sechs achtreihigen Matrizen:

$$\alpha_{\bar{q}} = \begin{matrix} 0 & \gamma_q & 0 & 0 \\ \gamma_q & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \gamma_q \\ 0 & 0 & \gamma_q & 0 \end{matrix}, \quad \alpha_{\bar{4}} = \begin{matrix} i\delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & i\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & i\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & i\delta \end{matrix}, \quad \alpha_{\bar{5}} = \begin{matrix} \delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta \end{matrix}, \quad \beta = \begin{matrix} \delta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\delta \end{matrix},$$

$$(q = 1,2,3). \tag{37}$$

Ferner setzen wir

$$\alpha^\mu = \gamma^\mu_{\bar{\tau}}\, \alpha_{\bar{\tau}}. \tag{38}$$

Es folgen dann die Orthogonalitätsbeziehungen

$$\alpha^{\dagger\mu}\alpha^\nu + \alpha^{\dagger\nu}\alpha^\mu = \alpha^\mu\alpha^{\dagger\nu} + \alpha^\nu\alpha^{\dagger\mu} = 2\, g^{\mu\nu}. \tag{39}$$

Da β mit α^μ kommutiert, so gelten die Gleichungen (39) auch dann, wenn man α^μ durch $\alpha^\mu\beta$ ersetzt. Bilden wir die achtreihige Matrix

$$\theta = \begin{matrix} p & 0 \\ 0 & p \end{matrix}, \tag{40}$$

so haben wir die Beziehungen

$$\theta^\dagger \alpha_{\bar{\nu}}\, \theta = \vartheta_{\bar{\nu}\bar{\tau}}\, \alpha_{\bar{\tau}}, \tag{41}$$

worin die $\vartheta_{\bar{\nu}\bar{\tau}}$ die Lorentzschen Werte (22) annehmen. Da andererseits β mit θ kommutiert, so gelten die Gleichungen (41) auch dann, wenn man $\alpha_{\bar{\nu}}$ durch $\alpha_{\bar{\nu}}\beta$ ersetzt.

Es folgt, daß die Größen

$$J^\mu = \psi^*\alpha^\mu\beta\,\psi, \qquad I^\mu = \psi^*\alpha^\mu\psi \tag{42}$$

Fünfervektoren darstellen. Ein fünfdimensionaler Tensor ist auch z. B.

$$I^{\lambda\mu\nu} = i\,\psi^*\alpha^\lambda\alpha^{\dagger\mu}\alpha^\nu\psi \qquad (\lambda \neq \mu \neq \nu). \tag{43}$$

Bemerkung. Infolge der speziellen Wahl (20), (21) der Größen γ_{τ}^{μ} treten in den Wellengesetzen nur die folgenden Größen

$$J^m,\ J^o_{;},\ I^o,\ I^{lmn} \tag{44}$$

auf, während die Komponenten

$$I^m,\ I^{lm0} \tag{45}$$

fehlen. Es ist dabei

$$J^r_{;r} = I^r_{;r} = 0. \tag{46}$$

§ 4. Kovariante Ableitungen der ψ. Wirkungsfunktion der Materie. Wellengleichungen. Physikalische Interpretation. Nun wollen wir

$$\omega = \psi \cdot e^{i\mu x^0},\quad \omega^* = \psi^* \cdot e^{-i\mu x^0} \tag{47}$$

setzen, worin μ eine positive Konstante darstellt.

In einem fünfdimensionalen Riemannschen Raum lauten die kovarianten Ableitungen der ω und ω^* wie folgt:

$$\left.\begin{aligned} \omega_{;\varrho} &= \omega_{,\varrho} + i\varepsilon \Phi_\varrho \beta \omega - \tfrac{1}{4} \Gamma_{\tau\varrho\nu} \alpha^{\dagger}_{\tau} \alpha_{\nu} \omega, \\ \omega^*_{;\varrho} &= \omega^*_{,\varrho} - i\varepsilon \Phi_\varrho \omega^* \beta + \tfrac{1}{4} \Gamma_{\tau\varrho\nu} \omega^* \alpha_{\tau} \alpha^{\dagger}_{\nu}, \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

worin die Φ_ϱ die Bedeutung (25) haben.

In einem fünfdimensionalen allgemeinen metrischen Raum haben wir statt (48)

$$\left.\begin{aligned} \omega_{|\varrho} &= \omega_{;\varrho} - \tfrac{1}{4} T_{\tau\varrho\nu} \alpha^{\dagger\tau} \alpha^{\nu} \omega, \\ \omega^*_{|\varrho} &= \omega^*_{;\varrho} + \tfrac{1}{4} T_{\tau\varrho\nu} \omega^* \alpha^{\tau} \alpha^{\dagger\nu}. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Die einzige reelle Welleninvariante, welche von u^μ nicht abhängt, hat die Form

$$\begin{aligned} \frac{1}{2i} (\omega^* \alpha^\varrho \omega_{|\varrho} - \omega^*_{|\varrho} \alpha^\varrho \omega) &= \frac{1}{2i} (\omega^* \alpha^\varrho \omega_{;\varrho} - \omega^*_{;\varrho} \alpha^\varrho \omega) \\ &= \frac{1}{i} \omega^* \alpha^\varrho \omega_{;\varrho} - \frac{1}{2i} I^\varrho_{;\varrho}. \end{aligned} \tag{50}$$

Wir setzen im Einklang mit (46)

$$I^\varrho_{;\varrho} = I^r_{;r} = 0. \tag{51}$$

Wir können daher ohne Willkür die Größe

$$\mathfrak{W} = \frac{hc}{4\pi i} (\omega^* \alpha^\varrho \omega_{|\varrho} - \omega^*_{|\varrho} \alpha^\varrho \omega) \sqrt{g} \tag{52}$$

als Wirkungsdichte der Materie betrachten. Berücksichtigen wir (51), so haben die Wellengleichungen die folgende knappe Form

$$\alpha^\varrho \omega_{;\varrho} = 0. \tag{53}$$

Eine Rechnung liefert

$$\mathfrak{M} = \frac{h c \sqrt{g}}{2\pi}\left\{\frac{1}{2i}(\psi^* \alpha^r \psi_{,r} - \psi^*_{,r} \alpha^r \psi) + \frac{1}{4}\gamma_{ik}\gamma_{ir,s} I^{krs} + \mu I_0 + \varepsilon(\Phi_r J^r - \Phi J_0)\right\}. \quad (54)$$

Unsere Hamiltonsche Funktion hat also die Form

$$\mathfrak{W} = \mathfrak{F} + \mathfrak{M}. \quad (55)$$

Sie liefert nach der Variationsmethode Feldgleichungen zur Bestimmung der 15 Feldvariabeln

$$g_{mn}, \quad \Phi_m, \quad \Phi. \quad (56)$$

Zwar gehen in $\mathfrak{M}$ auch die 16 Größen γ^r_m ein; es können aber 6 derselben vermöge einer beliebigen 6-parametrischen Rotation (22) festgelegt werden und die übrigen 10 sind gemäß (21) durch g_{mn} bestimmt.

Die physikalische Interpretation der in (55) vorkommenden Größen ist die folgende: Die Größen g_{mn} haben wie früher die Bedeutung von Gravitationspotentialen; die Größen Φ_m stellen die Komponenten des elektromagnetischen Vierervektorpotentials dar; die Größe Φ fassen wir als Druckpotential der Elektrizität auf.

Ferner beschreiben die Wellenfunktionen

$$\psi(s) \quad (s = 1, 2, 3, 4) \quad (57)$$

die Verteilung der negativen Elektrizität und

$$\psi(s+4) \quad (s = 1, 2, 3, 4)$$

die der positiven Elektrizität.

Somit sind wir zu einer vollständigen Beschreibung von Feld und Materie gekommen, welche mit der Existenz einer allen raum-zeitlichen Vektoren orthogonalen fünften Dimension verknüpft ist.

Berichtigung.

In der Arbeit von

A. v. Engel, R. Seeliger und M Steenbeck [1]),

„Über die Glimmentladung bei hohen Drucken"

ist auf S. 160 im letzten Absatz statt J. J. Sommer zu lesen: G. Sommer, Greifswald.

---

[1]) ZS. f. Phys. **85**, 144—160, 1933.

Autorenregister.

Abendroth, Bernhard. Über den Einfluß der adsorbierten Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit. S. 530.

Akulov, N. und Kondorsky, E. Über Mechanostriktion und ΔE-Effekt. S. 661.

Bärengarten, E. W. s. Laschkarew, W. E.

Barnóthy, J. Bemerkungen zur Atomzertrümmerung durch Ultrastrahlung. S. 201.

Becker, R., Heller, G. und Sauter, F. Über die Stromverteilung in einer supraleitenden Kugel. S. 772.

Bernardini, Gilberto. Über die Anregung der Neutronen in Beryllium. S. 555.

Bethe, H. und Fröhlich, H. Magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen. Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von Frenkel. S. 389.

Borries, B. v. s. Matthias, A.

Cabrera, B. und Fahlenbrach, H. Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution. I. Die primären Alkohole, Nitrobenzol und Metakresol. S. 568.

Cartwright, C. Hawley u. Czerny, M. Dispersionsmessungen am Na Cl im langwelligen Ultrarot. S. 269.

Claësson, Herbert. Schwache Linien des L-Spektrums bei 79 Au und 74 W. S. 231.

Czerny, M. s. Cartwright, C. Hawley.

Desai, Manohar S. Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodid-Dampf. S. 360.

Diebner, K. Erweiterung der Grenzen für die Anwendung des Vakuum-Duanten-Elektrometers. S. 373.

Ebert, H. Darstellung der Strömungsvorgänge von Gasen bei niedrigen Drucken mittels Reynoldsscher Zahlen. S. 561.

Edlén, Bengt. Wellenlängen der Vakuumfunkenspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff im extremen Ultraviolett. S. 85.

Engel, A. v., Seeliger, R. und Steenbeck, M. Über die Glimmentladung bei hohen Drucken. S. 144, Berichtigung. S. 794.

Estermann, I. und Stern, O. Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 27.) S. 17.

— — Eine neue Methode zur Intensitätsmessung von Molekularstrahlen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 28.) S. 135.

Fahlenbrach, H. s. Cabrera, B.

Filippov, A. und Islamov, I. Über das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Resonanzlinien des Silbers. S. 409.

— und Prokofjew, W. Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien des Thalliums. S. 647.

Flügge, Siegfried. Zur Theorie der Bremsung schneller Elektronenstrahlen. S. 693.

Förster, Theodor. Zur Polarisation von Elektronen durch Reflexion. S. 514.

Frisch, R. und Stern, O. Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I. (Untersuchungen

zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität. Nr. 24.) S. 4.

Fröhlich, H. s. Bethe, H.

Fürth, Reinhold. Einige Bemerkungen zum Problem der Neutronen und positiven Elektronen. S. 294.

Gerlach, Walther. Die magnetische Suszeptibilität des Argons. Nach Messungen von A. Roth. S. 545.

Ghosh, J. Das Gravitationsfeld des Elektrons. S. 511.

Görlich, P. Bemerkung zu J. H. de Boer und M. C. Teves: Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxyd-Kathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum. S. 128.

Hanle, W. Die Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Thalliumfluoreszenz. S. 300.

— Die Trägheitslosigkeit des diamagnetischen Faradayeffekts. S. 304.

— und Larché, K. Die Resonanzfunktion beim Stoß zweiter Art. S. 548.

Heller, G. s. Becker, R.

Hellmann, H. Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte. S. 180.

Islamov, I. s. Filippov, A.

Jabłoński, A. Eine Bemerkung zur Arbeit der Herren H. Kuhn und S. Arrhenius: „Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege." S. 268.

Karlson, Paul. Über das Bogenspektrum von Cer. S. 482.

Keller, F. und Lehmann, W. R. Experimentelle Bestimmung der Randkorrektur für Plattenkondensatoren verhältnismäßig kleinen Durchmessers und großer Dicke. S. 253.

Kersten, M. Über den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls ferromagnetischer Stoffe. (Zur Deutung des Elinvars.) S. 708.

Keussler, V. v. Über das Spektrum des doppelt ionisierten Neons im extremen Ultraviolett. S. 1.

Key, J. s. Ornstein, L. S.

Klimmeck, Artur. Die Größenbestimmung von Ultramikronen mit dem Interferenzmikroskop. S. 68.

Klitzing, Kurt Hans v. Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der magnetooptischen Drehung des Nickels. S. 240.

Körner, E. Zur Druckabhängigkeit der Restionisation. S. 442.

Kondorsky, E. s. Akulov, N.

Kopfermann, Hans und Wieth-Knudsen, N. Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Kryptons. S. 353.

Kramer, Walter. Die Absorption der durchdringenden Strahlung in Wasser und die Analyse der Absorptionsfunktion. S. 411.

Kroll, Wolfgang. Zur Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle. S. 398.

Kuzmin, G. A. s. Laschkarew, W. E.

Lanczos, Cornel. Zur Hamiltonschen Dynamik des Funktionenraumes. S. 107.

Larché, K. s. Hanle, W.

Laschkarew, W. E. und Usyskin, I. D. Die Bestimmung der Lage der Wasserstoffionen im NH_4Cl-Kristallgitter durch Elektronenbeugung. S. 618.

—, Bärengarten, E. W. und Kuzmin, G. A. Beugung langsamer Elektronen an Graphiteinkristallen. S. 631.

Lehfeldt, Wilhelm. Über die elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen. S. 717.

Lehmann, W. R. s. Keller, F.

Lenz, Ernst. Durchdringungsvermögen und Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung. S. 435.

Matthias, A., Borries, B. v. und Ruska, E. Eine neue Form des Strom-Meßsystems am Kathodenstrahloszillographen. S. 336.

Messerschmidt, W. Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. II. S. 332.

Messner, R. H. Der Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten leichter Elemente im Gebiete ultraweicher Röntgenstrahlen. S. 727.

Meyer, Wilfried. Über die Elektrizitätsleitung anorganischer Stoffe mit Elektronenleitfähigkeit. S. 278.

Milatz, J. M. W. Über den Einfluß von Raumladungserscheinungen bei der Messung von Anregungsfunktionen. S. 672.

Mönch, G. und Stühler, R. Bemerkung zu der Arbeit von R. Deaglio: „Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit". S. 131.

Mohr, O. Die Abhängigkeit der Mindestspannung der elektrolytischen Ventilwirkung von den maßgebenden Variablen. S. 679.

Mollwo, Erich. Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. S. 56.

Müller, C. und Wetthauer, A. Über das Brechungsvermögen von Quarzglas im kurzwelligen Ultrarot. S. 559.

Nitka, Heinz. Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden. S. 504.

Orbán, Georg. Brechung von Röntgenstrahlen an Glas. S. 741.

Ornstein, L. S. und Key, J. Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien von Na. S. 565.

— und Stoutenbeek, P. Depolarisation der Raman-Strahlung von Flüssigkeiten S. 754.

Pfundt, P. Druckabhängigkeit der Restionisation bei Ultrastrahlmessungen. (Vorläufige Mitteilung.) S. 439.

Priebsch, Josef A. Druckabhängigkeit der Restionisation. S. 448.

Prokofjew, W. s. Filippov, A.

Rohde, L. und Schwarz, H. Elektrische und optische Messungen an Hochfrequenzgasentladungen. S. 161.

Roth, A. s. Gerlach, W.

Ruska, E. s. Matthias, A.

Satô, Mizuho. Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. III. S. 403.

— Entgegnung auf die Bemerkung K. Sittes zu meiner Abhandlung „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." S. 676.

Sauerwald, F. s. Sossinka, H.-G.

Sauter, F. s. Becker, R.

Schmid, E. und Siebel, G. Über die Mischkristallbildung bei ein- und vielkristallinem Material. S. 36.

—, R. Dublett und Staggering in den einfachen Emissionsbanden des Kohlendioxydspektrums. S. 384.

Schmidt, B. s. Sossinka, H.-G.

Schnurmann, Robert. Die magnetische Ablenkung von Sauerstoffmolekülen. (Untersuchungen zur Molekularstrahlmethode aus dem Institut für physikalische Chemie der Hamburgischen Universität, Nr. 26.) S. 212.

Schwarz, H. s. Rohde, L.

Seeliger, R. s. Engel, A. v.

Siebel, G. s. Schmid, E.

Sitte, Kurt. Zu der Entgegnung von Satô auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." S. 677.

Smoluchowski, Roman. Auslöschung der Fluoreszenz des Tellurdampfes durch magnetische Felder. S. 191.

Sossinka, H.-G., Schmidt, B. und Sauerwald, F. Die Frage nach der gittergeometrischen Bedingtheit der Gleitflächen in Kristallen. S. 761.

Steenbeck, M. s. Engel, A. v.

Steinke, E. G. Bemerkungen zu vorstehender Arbeit des Herrn J. Barnóthy. S. 210.

Stern, O. s. Estermann, I.

— s. Frisch, R.

Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. II. Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei transversaler Magnetisierung. S. 310.

— Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. III. Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei longitudinaler Magnetisierung. S. 697.

Stoutenbeek, P. s. Ornstein, L. S.

Stühler, R. s. Mönch, G.

Subbaraya, T. S. s. Venkatesachar, B.

Svensson, Erik und Tyrén, Folke. Eine Untersuchung über das Bandenspektrum des ionisierten Cadmiumhydrids. S. 257.

Tyrén, Folke s. Svensson, Erik.

Usyskin, I. D. s. Laschkarew, W. E.

Venkatesachar, B. und Subbaraya, T. S. Neutronen und magnetische Kernmomente. S. 264.

Voss, H. Untersuchungen über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante von Argon und Sauerstoff mit einer neuen Resonanzmethode. S. 172.

Weischedel, Fritz. Zur Diffusion von Metallen in Quecksilber. S. 29.

Weisskopf, V. Die Streuung des Lichts an angeregten Atomen. S. 451.

Wetthauer, A. s. Müller, C.

Wick, G. C. Über das magnetische Moment eines rotierenden Wasserstoffmoleküls. S. 25.

Wieth-Knudsen, N. s. Kopfermann, Hans.

Wolfsohn, G. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. V. Ein Interferometer für Dispersionsmessungen im Schumanngebiet. S. 366.

Zaycoff, Raschco. Integrale Theorie von Feld und Materie. S. 788.

Zipprich, Bruno. Über einen Proportionalverstärker zum Nachweis einzelner Korpuskularteilchen. S. 592.

Namenregister für Band 81 bis 85.

Abendroth, Bernhard. Über den Einfluß der adsorbierten Gasschicht auf die lichtelektrische Empfindlichkeit **85**, 530.

Ahlberg, J. Elston s. Simon, Franz **81**, 816.

Akulov, N. Zur Theorie der Hysteresisverluste **81**, 790.

— und Kondorsky, E. Über Mechanostriktion und ΔE-Effekt **85**, 661.

Alexander, E. Ein Hochvakuumspektrograph für chemische Analyse mit Röntgenstrahlen **83**, 512.

Alfvén, Hannes. Untersuchungen über Barkhausen-Kurz-Schwingungen **83**, 222.

Alichanow, A. I. und Arzimowič, L. A. Totalreflexion der Röntgenstrahlen an dünnen Schichten **82**, 489.

Amaldi, E. und Placzek, G. Über das Ramanspektrum des gasförmigen Ammoniaks **81**, 259.

Arrhenius, Sven s. Kuhn, Heinrich **82**, 716.

Arzimowič, L. A. s. Alichanow, A. I. **82**, 489.

Aten, jr., A. H. W. s. Ornstein, L. S. **82**, 750.

Babits, V. und Szalontay, V. Messung des inneren Widerstandes von B-Verstärker-Elektronenröhren **84**, 260.

Bär, R. Über den Ramaneffekt des Glycerins; zugleich Erwiderung auf die Arbeit von Carrelli und Went „Über den Ramaneffekt in Flüssigkeiten" **81**, 785.

Bärengarten, E. W. s. Laschkarew, W. E. **85**, 631.

Barnóthy, J. Bemerkungen zur Atomzertrümmerung durch Ultrastrahlung **85**, 201.

Baumann, W. und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. II **81**, 445.

Beck, Guido. Energiesatz und Reversibilität der Elementarprozesse **84**, 811.

— Hat das negative Energiespektrum einen Einfluß auf Kernphänomene? **83**, 498.

— und Wenzel, P. Über die Streuung und Absorption elektromagnetischer Strahlung durch eine kleine Kugel **84**, 335.

Becker, A. Zur Kenntnis der Radiumlösungen **83**, 701.

— s. Vogt, K. **83**, 164.

— G. s. Valentiner, S. **82**, 833; **83**, 371.

— R., Heller, G. und Sauter, F. Über die Stromverteilung in einer supraleitenden Kugel **85**, 772.

Benndorf, H. Über einen Plattenkondensator mit negativer Kapazität. **82**, 397.

Bernardini, Gilberto. Über die Anregung der Neutronen in Beryllium **85**, 555.

Bethe, H. und Fröhlich, H. Magnetische Wechselwirkung der Metallelektronen. Zur Kritik der Theorie der Supraleitung von Frenkel **85**, 389.

Betz, Hans. Die Durchschlagsfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5- und Al_2O_3-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke **82**, 644.

— s. Güntherschulze A. **81**, 283; **83**, 152; **84**, 402, 740.

Beutler, H. Über die Hauptserien $^1S_0 - m\,^1P_1$ und $^1S_0 - m\,^3P_1$ des Quecksilberbogenspektrums (Hg I) und ihren Störungsterm $^1P_1\,(5d)^9\,(6s)^2\,6p$ **84**, 289.

Beyer, Friedrich Wilhelm. Photographisch-photometrische Methode zur

Messung der Absorption von Lösungen im Sichtbaren **83**, 806.

Bhatnagar, S. S. und Lahiri, T. K. Eine magnetische Untersuchung der Ein-Elektronenbindungen in Verbindungen vom Typ der Tellur-Dimethyl-Dihalogenide **84**, 671.

Blackman, M. s. Born, M. **82**, 551.

Blaton, J. Berichtigung zu meiner Arbeit: „Über die Dispersion des Lichtes in der Umgebung von Quadrupollinien" **82**, 684.

Bloch, L. Bremsvermögen von Atomen mit mehreren Elektronen **81**, 363.

Blochinzev, D. und Nordheim, L. Zur Theorie der anomalen magnetischen und thermoelektrischen Effekte in Metallen **84**, 168.

Boer, J. H. de und Groot, W. de. Die Lage der Absorptionsbanden verfärbter Alkalihalogenidkristalle **83**, 517.

— und Teves, M. C. Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxydkathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum **83**, 521.

Bomke, Hans s. Rother, Franz **81**, 771.

Born, M. und Blackman, M. Über die Feinstruktur der Reststrahlen **82**, 551.

Borries, Bodov. s. Matthias, A. **85**, 336.

— und Ruska, Ernst. Die Abbildung durchstrahlter Folien im Elektronenmikroskop **83**, 187.

Brinkman, H. C. Über die gestrichenen Terme der Erdalkalispektren **83**, 259.

Brodersen, P. H. und Zeising, O. Über den Nachweis von periodischen und unperiodischen Teilungsfehlern bei Beugungsgittern **81**, 3; Nachtrag **82**, 834.

Brons, F. s. Coster, D. **84**, 304.

Brown, Weldon G. Intensitätsveränderungen in einigen Fluoreszenzserien von Natrium **82**, 768.

— und Pringsheim, Peter. Über die Erregung von Resonanzserien in Na-Dampf durch Einstrahlung der *D*-Linien **82**, 584.

Brüche, E. und Johannson, H. Elektronenmikroskopische Beobachtungen an der Barium-Aufdampfkathode **84**, 56.

Bružs, B. Zur Theorie der Wärmeleitung **83**, 543.

Bücks, Karl und Müller, Hans. Über einige Beobachtungen an schwingenden Piezoquarzen und ihrem Schallfeld **84**, 75.

Burger, H. C. s. Ornstein, L. S. **83**, 177.

— und Cittert, P. H. van. Wahre und scheinbare Intensitätsverteilung in Spektrallinien. II **81**, 428.

Burgers, W. G. (Experimentell mitbearbeitet von Ploos van Amstel, J. J. A.) Zur Frage des Zusammenhanges zwischen Verfestigung und Rekristallisationsvermögen bei plastischer Deformation von Metallen. Rekristallisation von Aluminiumeinkristallen. IV. **81**, 43.

Burgsmüller, Wilhelm. Einfluß von Fremdzusätzen auf die Tieftemperatur-Zugfestigkeit synthetischer Steinsalzkristalle **83**, 317.

— s. Steiner, K. **83**, 321.

Buss, G. Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. I. Apparatur und Absorption einiger Lösungsmittel und organischer Farbstoffe **82**, 445.

Cabrera, B. und Fahlenbrach, H. Diamagnetismus von Wasser bei verschiedenen Temperaturen. I. **82**, 759.

— und Fahlenbrach, H. Über den Diamagnetismus organischer Verbindungen im Hinblick auf den Einfluß von Temperatur und Konstitution. I. Die primären Alkohole, Nitrobenzol und Metakresol **85**, 568.

Campbell, J. Stuart. Hyperfeinstruktur im Bogenspektrum des Fluors **84**, 393.

Carlsson, Erik. Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den *K*-Spektren der Elemente 37 Rb bis 42 Mo. II. **84**, 119.

— Über die Abhängigkeit des bei Verwendung von gebogenen Kristallen in der Röntgenspektroskopie entstehenden Fokussierungseffekts von dem Biegungsmechanismus der Kristalle **84**, 801.

Cartwright, C. Hawley und Czerny, M. Dispersionsmessungen am NaCl im langwelligen Ultrarot **85**, 269.

Casimir, H. Zur korrespondenzmäßigen Theorie der Linienbreite **81**, 496.
Cittert, P. H. van s. Burger, H. C. **81**, 428.
Claësson, Herbert. Schwache Linien des *L*-Spektrums bei 79 Au und 74 W **85**, 231.
Coehn, Alfred und Sperling, Kurt. Über die Beteiligung von Protonen an der Elektrizitätsleitung in Metallen. II. Die photographische Platte als Indikator **83**, 291.
Coster, D., Brons, F. und Ziel, A. van der. Die sogenannte zweite positive Gruppe des Stickstoffspektrums **84**, 304.
— und Thijssen, W. J. Über die Anregung der Röntgenlinien zweiter Art **84**, 686.
Czerny, M. s. Cartwright, C. Hawley **85**, 269.
Deaglio, R. Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit **83**, 179.
Dehlinger, U. Über Umwandlungen von festen Metallphasen. V. Berechnung kinetischer Kurven im System Au-Cu. **83**, 832.
Delbrück, M. Zusatz zu der Arbeit L. Meitner und H. Kösters, Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlen **84**, 144.
Derjaguin, B. Die Formelastizität der dünnen Wasserschichten **84**, 657.
Desai, Manohar S. Über die Einwirkung des Lichtes auf Rubidiumjodid-Dampf **85**, 360.
Dessauer, Friedrich. Quantenphysik der biologischen Röntgenstrahlenwirkungen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Glocker **84**, 218.
Deutschbein, O. s. Tomaschek, R. **82**, 309.
Didlaukis, M. Über die Energieverteilung diffundierender langsamer Elektronen **82**, 709.
Diebner, K. Erweiterung der Grenzen für die Anwendung des Vakuum-Duanten-Elektrometers **85**, 373.
Dierkesmann, A. s. Szivessy, G. **82**, 279.
Distler, W. und Mönch, G. Austrittsarbeit und Atomabstand **84**, 271.
Dobiński, Stanislaus. Über die dielektrische Polarisation des flüssigen Phosphors **83**, 129.
Döpel, R. Reichweite von Atomtrümmern bei niedriger Spannung **81**, 821.
Dohna, R. Gräfin zu s. Hese, A. **81**, 745.
Droste zu Vischering, G. Frhr. v. Über eine Untersuchung der vom RaD emittierten Wellenstrahlung nach der Wilsonmethode **84**, 17.
Druyvesteyn, M. J. Versuche über die Theorie der positiven Säule **81**, 571.
Duschinsky, F. Der zeitliche Intensitätsverlauf von intermittierend angeregter Resonanzstrahlung **81**, 7.
— Eine allgemeine Theorie der zur Messung sehr kurzer Leuchtdauern dienenden Versuchsanordnungen (Fluorometer). **81**, 23.
Ebeling, Ingo. Metallreflexion. IV. Elektrische Wellen in der Kurve **83**, 669.
Ebert, H. Darstellung der Strömungsvorgänge von Gasen bei niedrigen Drucken mittels Reynoldsscher Zahlen **85**, 561.
Edlén, Bengt. Termtabellen zu den Atomspektren von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff **84**, 746.
— Wellenlängen der Vakuumfunkenstrecken von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff im extremen Ultraviolett **85**, 85.
Edler, H. und Zeier, O. Die Stromleitung in dielektrischen Flüssigkeiten bei hohen Drucken **84**, 356.
Eichmann, O. Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen. II. Absorption einiger organischer Flüssigkeiten unterhalb 2,7 μ **82**, 461.
Elsasser, W. Atomare Wellenfunktion im Impulsraum **31**, 332.
Elzin, J. A. Das Nachleuchten des Stickstoffs als Methode zur Kontrolle der Reinheit des zur Füllung der Glühlampen verwandten Gases **82**, 620.
Engel, A. v., Seeliger, R. und Steenbeck, M. Über die Glimmentladung bei hohen Drucken **85**, 144. Berichtigung **85**, 794.

Engers, E. M. van und Kramers, H. A. Zur Anwendung der Methode der Phasenintegrale auf das Wasserstoffmolekülion **82**, 328.

Estermann I. und Stern, O. Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. II **85**, 17.

— — Eine neue Methode zur Intensitätsmessung von Molekularstrahlen **85**, 135.

Fabrikant, W. A., Ginsburg, W. L. und Pulver, W. L. Zur Lichtstreuung in stark getrübten Medien **81**, 795.

Fahlenbrach, H. s. Cabrera, B. **82**, 759; **85**, 568.

Farkas, L. und Levy, S. Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls **84**, 195.

Fermi, E. und Segrè, E. Zur Theorie der Hyperfeinstruktur **82**, 729.

Filippov, A. und Islamov, I. Über das Verhältnis der Oszillatorenstärken der Resonanzlinien des Silbers **85**, 409.

— und Prokofjew, W. Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien des Thalliums **85**, 647.

Finkelnburg, W. Über die Deutung der Hg Ar-Banden bei 2365 und 2285 Å und des Hg_2-Bands bei 1690 Å **81**, 781.

Fleischmann, R. Über den äußeren lichtelektrischen Effekt an Alkalihalogeniden **84**, 717.

Flügge, Siegfried. Ein wellenmechanisches Modell des Neutrons **81**, 491.

— Zur Theorie der Bremsung schneller Elektronenstrahlen **85**, 693.

Fock, V. Über Austauschenergie **81**, 195.

Förster, Theodor. Zur Polarisation von Elektronen durch Reflexion **85**, 514.

Freudenberg, Kurt und Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. III. **81**, 465.

Frisch, R. Anomalien bei der Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. II. **84**, 443.

— und Segrè, E. Berichtigung zu der Arbeit: Über die Einstrahlung der Richtungsquantelung. II. **81**, 424.

Frisch, R. und Stern, O. Anomalien bei der spiegelnden Reflexion und Beugung von Molekularstrahlen an Kristallspaltflächen. I **84**, 430.

— — Über die magnetische Ablenkung von Wasserstoffmolekülen und das magnetische Moment des Protons. I **85**, 4.

Fröhlich, Herbert. Über die Absorption der Metalle im Sichtbaren und Ultravioletten **81**, 297.

— s. Bethe, H. **85**, 389.

Fünfer, Erwin. Sekundäreffekte der kosmischen Ultrastrahlung **83**, 92.

Fürth, Reinhold. Über einige Beziehungen zwischen klassischer Statistik und Quantenmechanik **81**, 143.

— Einige Bemerkungen zum Problem der Neutronen und positiven Elektronen **85**, 294.

Funke, G. Über ein Bandenspektrum des Bariumhydrids **84**, 610.

Gábor, D. Elektrostatische Theorie des Plasmas **84**, 474.

Gapon, E. N. Zur Theorie des Atomkerns. II. **81**, 419; III. **82**, 404; IV. **84**, 509; V. **84**, 520.

Gerlach, Walther. Die magnetische Suszeptibilität des Argons. Nach Messungen von A. Roth **85**, 545.

— und Schütz, Wilh. Erwiderung auf eine Bemerkung von Otto Lexon. Untersuchungen an Radiometern. IV. **81**, 418.

Ghosh, J. Das Gravitationsfeld des Elektrons **85**, 511.

Ginsburg, W. L. s. Fabrikant, W. A. **81**, 795.

Ginsel, L. A. und Ornstein, L. S. Die optische Bestimmung der Diffusionskonstante für Natrium **84**, 276.

Glaser, Walter. Zur geometrischen Elektronenoptik des axialsymmetrischen elektromagnetischen Feldes **81**, 647.

— Theorie des Elektronenmikroskopes **83**, 104.

Görlich, P. Bemerkung zu Boer, J. H. de und Teves, M. C.: Thermische und photoelektrische Emission von Cäsium-Cäsiumoxyd-Kathoden und deren Beeinflussung durch Einbau von Cäsiumatomen in das Dielektrikum **85**, 128.

Goldhammer, A. D. Über den Einfluß von oberflächlichen Ladungen auf die Leitfähigkeitsmessungen von schlechtleitenden Substanzen **84**, 212.
Grassmann, Peter. Zum Ramaneffekt wässeriger Nitratlösungen **82**, 765.
— Über die Breite der Ramanlinie des Benzols bei 992 cm^{-1} **82**, 767.
Greiner, Emil. Über die Ausbreitung der Entladungen im Elektronenzählrohr **81**, 543.
Groot, W. de s. Boer, J. H. de. **83**, 517.
Gross, B. Zur Absorption der Ultrastrahlung **83**, 214.
Güntherschulze, A. und Betz, Hans. Gradienten der Glimmentladung in Röhren und weiten Gefäßen und der Begriff „Normalgradient" **81**, 283.
— — Die Intensität der Spektrallinien in der Glimmentladung des sogenannten bunten Wasserstoffs **83**, 152.
— — Die abnorme Verstärkung des Quecksilbertripletts 5461, 4358, 4047 durch hochgradig trockenen Wasserstoff und das Verhalten der übrigen Gase in dieser Beziehung **84**, 402.
— — Positive Säule im Hittorfschen Dunkelraum **84**, 740.
— und Keller, F. Die Glimmentladung in hochgradig trockenen Molekülgasen **81**, 528.
— — Die Anode der Glimmentladung **81**, 799.
Gupta, Sisirendu. Beitrag zur Operatorentheorie der Diracschen Wellengleichung **82**, 408.
Haft, Guntram. Lichtausbeutemessungen im Natriumspektrum bei Anregung durch Elektronenstoß **82**, 73.
Haglund, Philip. Präzisionsmessungen in der L-Serie der Elemente Molybdän und Silber **84**, 248.
Hanle, W. Die Umkehrung der Zirkularpolarisation bei der Thalliumfluoreszenz **85**, 300.
— Die Trägheitslosigkeit des diamagnetischen Faradayeffekts **85**, 304.
— und Larché, K. Die Resonanzfunktion beim Stoß zweiter Art **85**, 548.
Harmsen, Herbert. Versuche zur Isotopentrennung nach dem von G. Hertz angegebenen Verfahren **82**, 589.
Haxel, O. Protonenemission von Aluminium, angeregt durch α-Strahlen von Radium C und Thor C **83**, 323.
Heimer, Alf und Heimer, Tage. Über das Bandenspektrum des Kupferhydrids **84**, 222.
—, Tage s. Heimer, Alf **84**, 222.
Heitler, W. Bemerkung über die Linienform bei Anregung durch Elektronenstoß **82**, 146.
— Über die bei sehr schnellen Stößen emittierte Strahlung **84**, 145.
Heller, G. s. Becker, R. **85**, 772.
Hellmann, H. Zur Quantenmechanik der chemischen Valenz **82**, 192.
— Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte **85**, 180.
Henneberg, Walter. Zur Streuung von Elektronen an schweren Atomen **83**, 555.
Hermann, P. C. Über magnetische Nachwirkung **84**, 565.
Herzberg, Luise. Über ein neues Bandensystem des Berylliumoxyds und die Struktur des BeO-Moleküls **84**, 571.
Herzog, R. O. und Kudar, H. Über die Viskosität homogener Flüssigkeiten **83**, 28.
Hese, H. Über einen Schumannspektrographen für Präzisionsmessungen **81**, 745.
—, Rose, A. und Dohna, R. Gräfin zu. Untersuchungen im Schumanngebiet **81**, 745.
Hess, E. Eine neue Kompensationsmethode zur genauen Messung höherer Spannungen **83**, 698.
Hevesy, G. v., Pahl, M. und Hosemann, R. Die Radioaktivität des Samariums **83**, 43.
Hippauf, Ernst. Untersuchungen über den Einfluß der Feuchtigkeit auf die elektrische Überschlagsfestigkeit von Isolatoren **82**, 803.
Hirone, Tokutarô s. Honda, Kôtarô **84**, 208.
Hlučka, Franz. Zusammenhang zwischen Eigenschwingung und selektivem äußeren lichtelektrischen Effekt. I. Verhalten von Teerfarbstoffen im sicht-

baren Spektralbereich **81**, 66. II. Verhalten einiger Metalle im Ultraviolett **81**, 76. III. Verhalten von Teerfarbstoffen im Ultraviolett **81**, 521.

Hlučka, Franz. Der periodische lichtelektrische Effekt dünner Schichten bei monochromatischer Belichtung **81**, 516.

— Einfluß der Metalloberfläche auf langwellige Grenze und Selektivität beim äußeren lichtelektrischen Effekt **84**, 364.

— Das selektive Verhalten von Legierungen beim äußeren lichtelektrischen Effekt **84**, 367.

Hönl, H. Zur Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen **84**, 1.

Honda, Kôtarô und Hirone, Tokutarô. Über die diamagnetische Suszeptibilität des Wasserstoffmoleküls **84**, 208.

Horiutu, J. Zur Schwingungsstruktur im Tetrachlorkohlenstoffspektrum **84**, 380.

Hosemann, R. s. Hevesy, G. v. **83**, 43.

Houtermans, F. G. Über Absorptionsmessungen und andere optische Untersuchungen an leuchtenden Stoffen mit Hilfe der Wechsellichtmethode **83**, 19.

Hückel, Erich. Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV. **83**, 632.

Hylleraas, Egil A. Wellenmechanische Berechnung der Rydbergkorrektion der Heliumterme **83**, 739.

Inglis, D. R. Die magnetische Umwandlung der Hyperfeinstruktur in Quecksilber **84**, 466.

Islamov, I. s. Filippov, A. **85**, 409.

Jabłoński, A. Eine Bemerkung zur Arbeit der Herren H. Kuhn und S. Arrhenius: Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege" **85**, 268.

Jehle, Herbert. Zur Vorwachsgeschwindigkeit des Blitzes **82**, 785.

Jensen, Hans. Über die Gültigkeit des Virialsatzes in der Thomas-Fermischen Theorie **81**, 611.

— Zur relativistischen Behandlung des Fermiatoms **82**, 794.

Joffé, A. s. Joffé, Anna **82**, 754.

—, Anna und Joffé, A. Über den Photoeffekt in Cupritkristallen **82**, 754.

Johannesson, J. s. Lau, E. **82**, 37.

Johannson, H. s. Brüche, E. **84**, 56.

Johansson, Tryggve. Über ein neuartiges, genau fokussierendes Röntgenspektrometer **82**, 507.

Juretzek, H. und Sauerwald, F. Über Versuche zur Begriffsfestsetzung der Dauerstandfestigkeit **83**, 483.

Just, Gerhard. Die Durchschlagsfestigkeit äußerst dünner Ta_2O_5-Schichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke **82**, 119.

Kar, S. C. Beitrag zur Gruppentheorie der Valenzzustände **81**, 139.

Karlson, Paul. Über das Bogenspektrum von Cer **85**, 482.

Kassner, L. Präzisionsmessungen am Starkeffekt von Wasserstoff mit großer Dispersion **81**, 346.

Kast, W. und Würstlin, F. Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet. II. **81**, 581.

Kaya, S. Über die Remanenz von Eisenkristallen **84**, 705.

Keller, F. s. Güntherschulze, A. **81**, 528, 799.

— und Lehmann, W. R. Experimentelle Bestimmung der Randkorrektur für Plattenkondensatoren verhältnismäßig kleinen Durchmessers und großer Dicke **85**, 253.

Kersten, M. Zur magnetischen Analyse der inneren Spannungen. II. **82**, 723.

— Über den Temperaturkoeffizienten des Elastizitätsmoduls ferromagnetischer Stoffe. (Zur Deutung des Elinvars.) **85**, 708.

Keussler, V. v. Über das Spektrum des Ar^{++}-Ions, Ar III **84**, 42.

— Über das Spektrum des doppelt ionisierten Neons im extremen Ultraviolett **85**, 1.

Key, J. s. Ornstein, L. S. **85**, 565.

Khan, Mohd. Jan s. Samuel, R. **84**, 87.

Klein, Joseph. Über die Elektronenemission dünner Metallschichten in Röntgenstrahlen **81**, 101.

Klemm, Wilhelm. Zur Deutung der ultravioletten Absorptionsbanden der Alkalihalogenide **82**, 529.

Klimmeck, Artur. Die Größenbestimmung von Ultramikronen mit dem Interferenzmikroskop **85**, 68.

Klitzing, Kurt Hans v. Ein experimenteller Beitrag zur Kenntnis der magnetooptischen Drehung des Nickels **85**, 240.

Kluge, W. und Rupp, E. Elektronenbeugung und lichtelektrische Wirkung an Alkalimetalloberflächen **82**, 568.

Körner, E. Zur Druckabhängigkeit der Restionisation **85**, 442.

Kösters, H. s. Meitner, L. **84**, 137.

Kolhörster, W. und Tuwim, L. Zur Deutung der experimentellen Bestimmung der mittleren spezifischen Ionisation der Höhenstrahlung aus vergleichenden Messungen mit Ionisationskammer und einem Zählrohr **81**, 435.

— — Das Gesetz der geraden Linie bei Höhenstrahlungskoinzidenzen und seine experimentelle Gültigkeit **84**, 629.

Kondorsky, E. s. Akulov, N. **85**, 661.

Kopfermann, Hans. Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Rubidiums **83**, 417.

— und Wieth-Knudsen, N. Hyperfeinstruktur und Kernmomente des Kryptons **85**, 353.

Koppenfels, Werner v. Zur Behandlung des Starkeffektes nach den Methoden der Störungstheorie **84**, 694.

Korth, K. Dispersionsmessungen an Kaliumbromid und Kaliumjodid im Ultraroten **84**, 677.

Kramer, Walter. Die Absorption der durchdringenden Strahlung in Wasser und die Analyse der Absorptionsfunktion **85**, 411.

Kramers, H. A. s. Engers, E. M. van **82**, 328.

Krebs, A. Zur Struktur der Alkalihydridmoleküle **81**, 1.

— Gesetzmäßigkeiten bei den Hydriden **81**, 776.

Kroll, Wolfgang. Zur Theorie der Wärmeleitung bei tiefen Temperaturen **81**, 425.

— Zur Theorie der Druckabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Metalle **85**, 398.

Krutkow, G. Beweis für die kanonische Verteilung eines Teilsystems **81**, 377.

Kudar, H. s. Herzog, R. O. **83**, 28.

Kühne, Joachim. Messungen im Rotationsspektrum des Wasserdampfes **84**, 722.

Küpferle, G. Beitrag zur Frage der Anwendung von Verstärkerschirmen in der Röntgenspektroskopie **83**, 79.

Kugler, G. A., Ollendorff, F. und Roggendorf, A. Über die Beweglichkeit elektrischer Ladungsträger unter dem gleichzeitigen Einfluß starker elektrischer und magnetischer Felder **81**, 733.

Kuhn, Heinrich und Arrhenius, Sven. Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege **82**, 716.

—, Werner und Martin, Hans. Über die Energiebestimmtheit kurzdauernder atomarer Vorgänge **81**, 482.

Kuntze, W. Zur Festigkeit des Vielkristalls **81**, 80. Berichtigung **81**, 564.

Kunze, Paul. Untersuchung der Ultrastrahlung in der Wilsonkammer **83**, 1.

Kuzmin, G. A. s. Laschkarew, W. E. **85**, 631.

Lahiri, T. K. s. Bhatnagar, S. S. **84**, 671.

Lanczos, Cornel. Die Wellenmechanik als Hamiltonsche Dynamik des Funktionenraumes. Eine neue Ableitung der Diracschen Gleichung **81**, 703.

— Zur Hamiltonschen Dynamik des Funktionenraumes **85**, 107.

Larché, K. s. Hanle, W. **85**, 548.

Laschkarew, W. E., Bärengarten, E. W. und Kuzmin, G. A. Beugung langsamer Elektronen an Graphiteinkristallen **85**, 631.

— und Usyskin, I. D. Die Bestimmung der Lage der Wasserstoffionen im NH_4Cl-Kristallgitter durch Elektronenbeugung **85**, 618.

Lau, E. und Johannesson, J. Die optischen Eigenschaften photographischer Schichten **82**, 37.

Lauer, F. J. Spektroskopische Vorgänge in Explosionszonen von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen **82**, 179.

Lehfeldt, Wilhelm. Über die elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen **85**, 717.

Lehmann, W. R. s. Keller, F. **85**, 253.
Lenz, Ernst. Analyse der Absorptionskurve der Ultrastrahlung **83**, 194.
— Durchdringungsvermögen und Absorptionskoeffizient der Ultrastrahlung **85**, 435.
—, W. Über die Anwendbarkeit der Franck-Condonschen Regel auf die Linienverbreiterung **83**, 139.
Lessheim, H. und Samuel, R. Über die Dissoziation zweiatomiger Moleküle mit *p-p*-Bindung **84**, 637.
Levy, S. s. Farkas, L. **84**, 195.
Lexon, Otto. Bemerkung zu der Arbeit der Herren W. Gerlach und W. Schütz: Untersuchung an Radiometern. IV. **81**, 418.
Lifschitz, Samuel. Zwei Integralgesetze des Hörens. Lautstärke und Hördauer eines Schallimpulses **83**, 123.
Lindeman, H. s. Ornstein, L. S. **83**, 171.
Lion, K. Die Erregung von Röntgenstrahlen durch Stoß positiver Ionen hoher Geschwindigkeit **83**, 431.
— Dopplereffekt in Wasserstoff bei hohen Spannungen **83**, 442.
Lotmar, W. Über die Fluoreszenz von Schwefeldioxyd **83**, 765.
Lüdi, F. Über den Mechanismus der Elektronenauslösung im Kathodenfleck einer Bogenentladung **82**, 815.
Lueg, P. s. Scheib, W. **81**, 764.
Luft, Karl Friedrich. Über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Bromdampf und Jodchloriddampf **84**, 767.
Lukanow, H. und Schütze, W. Ein Massenspektrograph nach der Parabelmethode mit großer Linienschärfe **82**, 610.
Lundquist, Oswald. Röntgenemissionsspektrum und chemische Bindung. II. Untersuchungen über das $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett des Chlors **83**, 85.
Lustig, A. und Reiss, M. Kritische Bemerkungen zur Auswertung der Ladungsmessungen an kleinen Probekörpern **84**, 131.
Mahajan, L. D. Über die Größe flüssiger Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit **81**, 605.
Mahajan, L. D. Flüssige Tropfen an der Oberfläche derselben Flüssigkeit **84**, 676.
Mahla, K. Ein Bandensystem des Sr O im nahen Ultrarot **81**, 625.
Majorana, Ettore. Über die Korntheorie **82**, 137.
Martin, Hans s. Kuhn, Werner **81**, 482.
Matthias, A., Borries, B. v. und Ruska, E. Eine neue Form des Strommeßsystems am Kathodenstrahloszillographen **85**, 336.
Mecke, R. Das Rotationsschwingungsspektrum des Wasserdampfes. I. **81**, 313.
— s. Baumann, W. **81**, 445.
— s. Freudenberg, Kurt **81**, 465.
Meibom, R. v. und Rupp, E. Elektronenbeugung in weiten Winkeln **82**, 690.
Meissner, W. Erzeugung tiefster Temperaturen durch Kompression von flüssigem Helium **81**, 832.
Meitner, L. und Kösters, H. Über die Streuung kurzwelliger γ-Strahlen. **84**, 137.
Messerschmidt, W. Eine neue Methode zur Bestimmung des Emanationsgehaltes der Atmosphäre und ihre Anwendung zur Untersuchung der Zusammenhänge mit den meteorologischen Faktoren und des Einflusses des Emanationsgehaltes der Atmosphäre auf die Messungen der Ultrastrahlung **81**, 84.
— Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. II. **85**, 332.
Messner, R. H. Der Einfluß der chemischen Bindung auf den Absorptionskoeffizienten leichter Elemente im Gebiet ultraweicher Röntgenstrahlen **85**, 727.
Meyer, Wilfried. Über die Elektrizitätsleitung anorganischer Stoffe mit Elektronenleitfähigkeit **85**, 278.
Meyeren, W. v. Ein Beitrag zur elektrischen Aufzehrung von Gasen bei sehr geringen Drucken **84**, 531.
Milatz, J. M. W. Über den Einfluß von Raumladungserscheinungen bei der Messung von Anregungsfunktionen **85**, 672.
Møller, Chr. Zur Theorie des Austauschproblems und des Ferromagnetismus bei tiefen Temperaturen **82**, 559.

Mönch, G. Zur Theorie der Thermospannungen zwischen Halbleiter und Metall auf Grund der Fermischen Statistik **83**, 247.
— s. Distler, W. **84**, 271.
— und Stechhöfer, St. Über Thermo- und Voltaspannungen des Kupferoxyduls **84**, 59.
— und Stühler, R. Bemerkung zu der Arbeit von R. Deaglio: „Photoelektrischer Effekt bei Monokristallen von Cuprit" **85**, 131.
Mohr, O. Die Abhängigkeit der Mindestspannung der elektrolytischen Ventilwirkung von den maßgebenden Variabeln **85**, 679.
Mollwo, Erich. Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle **85**, 56.
Mrowka, Bernhard. Weitere Beiträge zur theoretischen Optik des Wasserstoffmoleküls **84**, 448.
Müller, Carl. Bestimmung der Konstanten σ des Stefan-Boltzmannschen Strahlungsgesetzes **82**, 1.
— und Wetthauer, A. Über das Brechungsvermögen von Quarzglas im kurzwelligen Ultrarot **85**, 559.
—, Hans s. Bücks, Karl **84**, 75.
Münster, Cl. s. Szivessy, G. **82**, 279.
Nalimow, W. W. s. Timofeew, P. W. **81**, 687.
Nasledow, D. und Nemenow, L. Zur Frage nach dem inneren Photoeffekt im Kupferoxydul **81**, 584.
Nemenow, L. s. Nasledow, D. **81**, 584.
Nestle, R. und Schäfer, K. (mit einem Nachwort von E. Regener). Erwiderung auf eine Bemerkung der Herren A. Lustig und M. Reiss in Wien **81**, 700.
Neugebauer, Th. Zur Theorie des Kerreffektes zweiatomiger Molekeln **82**, 660.
Neumann, Edel-Agathe. Magnetische Hysteresis bei Wechselstrommagnetisierung **83**, 619.
Nikolsky, K. Zur Theorie der Spinoren **83**, 284.
Nikuradse, Alexander. Zur Deutung des Funkenentladungsmechanismus **84**, 701.
Nitka, Heinz. Kapazitätsberechnung eines Kreisplattenkondensators mit keilförmig zueinander liegenden Elektroden **85**, 504.
Nordheim, L. s. Blochinzev, D. **84**, 168.
Obinata, J. und Schmid, E. Über die Dehnung von Zinnkristallen **82**, 224.
Oldeman, J. s. Ornstein, L. S. **83**, 171.
Ollendorff, F. s. Kugler, G. A. **81**, 733.
Orbán, Georg. Brechung von Röntgenstrahlen an Glas **85**, 741.
Ornstein, L. S. s. Ginsel, L. A. **84**, 276.
— und Burger, H. C. Intensitätsverhältnis von Balmer- und Paschenlinien. II. **83**, 177.
— und Key, J. Übergangswahrscheinlichkeiten in den Nebenserien von Na **85**, 565.
—, Lindeman, H. und Oldeman, J. Die Anregungsfunktion der Quecksilberresonanzlinie 2537 **83**, 171.
— und Stoutenbeck, P. Depolarisation der Ramanstrahlung von Flüssigkeiten **85**, 754.
—, Went, J. J. und Aten jr., A. H. W. Abhängigkeit der Intensität der Ramanstrahlung von der anregenden Frequenz bei Quarz **82**, 750.
Orowan, E. Die Zugfestigkeit von Glimmer und das Problem der technischen Festigkeit **82**, 235.
— Berichtigungen und Zusätze **83**, 554.
Osswald, E. Zugversuche an Kupfer-Nickelkristallen **83**, 55.
Pahl, M. s. Hevesy, G. v. **83**, 43.
Peierls, R. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. II. Starke Magnetfelder **81**, 186.
— Zur Theorie der Metalle. Erwiderung auf eine Arbeit von A. H. Wilson **81**, 697.
Pfundt, P. Druckabhängigkeit der Restionisation bei Ultrastrahlungsmessungen **85**, 439.
Placinteanu, Joan J. Zur Theorie des Neutrons **84**, 370.
Placzek, G. s. Amaldi, E. **81**, 259.
— und Teller, E. Die Rotationsstruktur der Ramanbanden mehratomiger Moleküle **81**, 209. — Berichtigung **81**, 839.
Ploos van Amstel, J. J. A. s. Burgers, W. G. **81**, 43.

Pöschl, G. und Teller, E. Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oszillators **83**, 143.

Priebsch, Josef A. Druckabhängigkeit der Restionisation **85**, 448.

Pringsheim, Peter s. Brown, Weldon G. **82**, 584.

Prins, J. A. Die Struktur einiger ultraweichen Röntgenlinien **81**, 507.

— und Takens, A. J. Die *L*-, *M*- und *N*-Absorption im ultraweichen Röntgengebiet **84**, 65.

Prokofjew, W. s. Filippov, A. **85**, 647.

Pulver, W. L. s. Fabrikant, W. A. **81**, 795.

Rao, A. S. Über den Kernspin des Arsens **84**, 236.

Rasmussen, Ebbe. Über das Funkenspektrum des Bariums **83**, 404.

Regener, E. s. Nestle, R. **81**, 700.

Regler, F. Magnetismus und Kristallgitterstörungen. Röntgenographische Untersuchungen an α-Eisen **82**, 337.

Reiss, M. s. Lustig, A. **84**, 131.

Richter, E.-F. Temperaturmessungen im Wechselstrom-Kohlelichtbogen **81**, 539.

Roggendorf, A. s. Kugler, G. A. **81**, 733.

Rogowski, W. Zur Theorie der Glimmentladung **82**, 473.

Rohde, L. und Schwarz, H. Elektrische und optische Messungen an Hochfrequenzgasentladungen **85**, 161.

Rose, A. Über einen einfachen Flußspatspektrographen und seine Anwendung auf Absorptionsaufnahmen **81**, 751.

— s. Hese, H. **81**, 745.

Rosenthal, A. H. Über Versuche zur Erweiterung des Heliumspektrums durch Anregung beider Elektronen **84**, 794.

Rossi, Bruno. Über die Eigenschaften der durchdringenden Korpuskularstrahlung im Meeresniveau **82**, 151.

Roth, A. s. Gerlach, Walther **85**, 545.

Rothe, Erich. Zur Theorie des Skineffekts **83**, 184.

Rother, Franz und Bomke, Hans. Über den Nachweis einer Grenzschicht in Kupferoxydul-Sperrschichtzellen **81**, 771.

Rozental, St. Die tiefsten angeregten Terme von Neon nach der Slaterschen Methode **83**, 534.

Rudolph, W. Experimentelle Untersuchung von Gittergeistern **82**, 372.

Rumer, Georg. Nichtkanonische Transformationen und das elektromagnetische Feld **83**, 351.

Rupp, E. s. Kluge, W. **82**, 568.

— s. Meibom, R. v. **82**, 690.

Ruska, E. Die elektronenmikroskopische Abbildung elektronenbestrahlter Oberflächen **83**, 492.

— Zur Fokussierbarkeit von Kathodenstrahlbündeln großer Ausgangsquerschnitte **83**, 684.

— s. Borries, Bodo v. **83**, 187.

— s. Matthias, A. **85**, 336.

Rusterholz, Alexander A. Anomale Streuung von Röntgenstrahlen an Kupfer **82**, 538.

Ryde, Nils. Über den Starkeffekt im Kryptonspektrum **83**, 354.

Sämmer, Johann, Joseph (Hans). Über die Entwicklung der Raumladung einer Funkenstrecke bei Stoßspannung **81**, 383.

— Die Feldverzerrung einer ebenen Funkenstrecke, welche bei konstanter Spannung von einer ionisierenden Elektronenschicht durchlaufen wird **81**, 440.

— Über den Gasdurchbruch bei Normaldruck **83**, 814.

Samuel, R. s. Lessheim, H. **84**, 637.

— und Khan, Mohd. Jan. Ramaneffekt einiger komplexer Cyanide. (Beiträge zur Theorie der koordinativen Bindung. IV.) **84**, 87.

Sandström, Arne. Ein Röntgenspektrometer für Hochvakuum mit Konkavkristall nach Johann. (Erste Mitteilung.) **84**, 541.

Satô, Mizuho. Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. II. **83**, 412. — III. **85**, 403.

— Entgegnung auf die Bemerkung K. Sittes zu meiner Abhandlung „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." **85**, 676.

Sauerwald, F. s. Juretzek, H. **83**, 483.
— s. Sossinka, H.-G. **85**, 761.
— und Sossinka, H.-G. Über Sprödigkeit, Plastizität und die Gleitelemente des α-Eisens **82**, 634.
Sauter, F. s. Becker, R. **85**, 772.
Schäfer, K. s. Nestle, R. **81**, 700.
Schames, Léon. Atomistische Auffassung von Raum und Zeit **81**, 270.
Scheib, W. und Lueg, P. Das Rotationsschwingungsspektrum des Äthylens im nahen Ultrarot **81**, 764.
Scherzer, O. Zur Theorie der Gaskonzentration von Elektronenstrahlen **82**, 697.
— Zum relativistischen Zweikörperproblem **83**, 277.
Schmid, E. s. Obinata, J. **82**, 224.
— und Siebel, G. Über die Mischkristallbildung bei ein- und vielkristallinem Material **85**, 36.
—, R. Über die Struktur und den Zeemaneffekt des CO_2-Emissions-Dublettbandes bei 2900 Å **83**, 711.
— Über die 3660 Å-Doppelbande des Kohlendioxydspektrums **84**, 732.
— Dublett und Staggering in den einfachen Emissionsbanden des Kohlendioxydspektrums **85**, 384.
Schmidt, B. s. Sossinka, H.-G. **85**, 761.
Schnurmann, Robert. Die magnetische Ablenkung von Sauerstoffmolekülen **85**, 212.
Schouten, J. A. Zur generellen Feldtheorie; Ableitung des Impulsenergiestromprojektors aus einem Variationsprinzip **81**, 129.
— Zur generellen Feldtheorie. Raumzeit und Spinraum. (G. F. V.) **81**, 405.
— Zur generellen Feldtheorie. Semivektoren und Spinraum. (G. F. VII.) **84**, 92.
Schüler, H. und Westmeyer, H. Über Isotopieverschiebung und Kernmomente beim Zink **81**, 565.
— — Zum Isotopenverschiebungseffekt **82**, 685.
— — Über einige Arbeiten, die Hyperfeinstrukturen betreffen **83**, 270.
Schütz, Wilh. s. Gerlach, W. **81**, 418.
Schütze, W. s. Lukanow, H. **82**, 610.
Schulze, Alfred. Die Magnetostriktion. III. **82**, 674.
Schupp, P. O. Die Konstitution der anodisch erzeugten Ta_2O_5-Schichten **84**, 412.
Schwarz, H. s. Rohde, L. **85**, 161.
Seeliger, R. s. Engel, A. v. **85**, 144, 794.
Seemann, H. Erwiderung auf die Bemerkung von Herrn Siegbahn über „Korrektionsrechnungen für Röntgenspektrometer" **82**, 835.
—, H. J. Die elektrische Leitfähigkeit der Cu_3Pd- und Cu_3Pt-Legierungen mit ungeordneter und geordneter Atomverteilung in tiefer Temperatur **84**, 557.
Segrè, E. s. Fermi, E. **82**, 729.
— s. Frisch, R. **81**, 421.
Seiler, Richard. Quantitative Bestimmung der Anregungsfunktion einiger Terme des Quecksilberatoms **83**, 789.
Sexl, Theodor. Zur quantitativen Theorie der radioaktiven α-Emission **81**, 163.
— Zur Kernstreuung von β-Teilchen **81**, 178.
— Zur wellenmechanischen Herleitung der Rutherfordformel **82**, 650.
Siebel, G. s. Schmid, E. **85**, 36.
Simon, Franz. Über eine Möglichkeit zur Erreichung beliebig tiefer Temperaturen **81**, 824, 838.
— und Ahlberg, J. Elston. Ein Demonstrationsapparat für Heliumverflüssigung **81**, 816.
Sitte, Kurt. Bemerkungen zu der Arbeit von M. Satô: „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." **83**, 266.
— Zu der Entgegnung von Satô auf meine Bemerkungen zu seiner Arbeit „Über den Einfluß der Wärmeströmung auf die Brownsche Bewegung. I." **85**, 677.
Slevogt, Hermann. Über die Bogenspektra von Chrom, Mangan, Kobalt und Nickel im Rot und nahen Ultrarot **82**, 92. Nachtrag **84**, 136.
Smekal, Adolf. Zum Problem der Kristallfestigkeit **83**, 313.
Smoluchowski, Roman. Auslöschung der Fluoreszenz des Tellurdampfes durch magnetische Felder **85**, 191.

Sommer, L. A. Nachthimmellicht und Nordlicht **84**, 268.
Sossinka, H.-G. s. Sauerwald, F. **82**, 634.
—, Schmidt, B. und Sauerwald, F. Die Frage nach der gittergeometrischen Bedingtheit der Gleitflächen in Kristallen **85**, 761.
Sperling, Kurt, s. Coehn, Alfred **83**, 291.
Spies, Susanne M. Winkelabhängigkeit des Photoeffektes an Isolatoren im polarisierten Licht **82**, 355.
Stechhöfer, St. s. Mönch, G. **84**, 59.
Steenbeck, M. s. Engel, A. v. **85**, 144, 794.
Steiner, K. und Burgsmüller, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium XXI. Zerreißfestigkeit von Steinsalz bei 4,2° abs. **83**, 321.
Steinke, E. G. Bemerkungen zu vorstehender Arbeit des Herrn J. Barnóthy **85**, 210.
— und Tielsch, H. Die Schwächung durch Ultrastrahlung beim Durchgang durch verschiedene Materialien **84**, 425.
Stepanow, A. W. Über den Mechanismus der plastischen Deformation **81**, 560.
Stern, O. s. Estermann, I. **85**, 17, 135.
— s. Frisch, R. **84**, 430; **85**, 4.
Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. II. Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei transversaler Magnetisierung **85**, 310.
— Dasselbe, III. Gitterbau und Leitfähigkeit von Bi-Einkristallen bei longitudinaler Magnetisierung **85**, 697.
Stoutenbeck, R. s. Ornstein, L. S. **85**, 754.
Stuart, H. A. und Volkmann, H. Elektrischer Kerreffekt und Assoziation in Flüssigkeiten. I. Der Kerreffekt in Flüssigkeiten und Lösungen und seine Temperaturabhängigkeit **83**, 444.
— — Dasselbe. II. Über den Ordnungszustand in Flüssigkeiten und dessen Einfluß auf die Molekularrefraktion, die Molekularpolarisation, den Depolarisationsgrad bei der molaren Lichtzerstreuung und den Kerreffekt **83**, 461.
Stühler, R. s. Mönch, G. **85**, 131.
Subbaraya, T. S. s. Venkatesachar, B. **85**, 264.
Svensson, Erik und Tyrén, Folke. Eine Untersuchung über das Bandenspektrum des ionisierten Cadmiumhydrids **85**, 257.
Szalontay, V. s. Babits, V. **84**, 260.
Széll, Koloman. Über die Statistik der zweiatomigen Gase **84**, 112.
Szivessy, G., Dierkesmann, A. und Münster, Cl. Über die photographische Messung sehr schwach elliptisch polarisierten Lichtes im Ultravioletten **82**, 279.
Takens, A. J. s. Prins, J. A. **84**, 65.
Teller, E. s. Placzek, G. **81**, 209, 839.
— s. Pöschl, G. **83**, 143.
Teves, M. C. s. Boer, J. H. de **83**, 521.
Thijssen, W. J. s. Coster, D. **84**, 686.
Tielsch, H. s. Steinke, E. G. **84**, 425.
Timofeew, P. W. und Nalimow, W. W. Der Einfluß von Sauerstoff und Schwefel auf den photoelektrischen Effekt von Alkalien (K und Na) **81**, 687.
Timoschenko, Gregory. Die Lichtbogenwiederzündung als Durchschlag in stark ionisierten Gasen **84**, 783.
Tisza, L. Zur Deutung der Spektren mehratomiger Moleküle **82**, 48.
Tomaschek, R. und Deutschbein, O. Über den Zusammenhang der Emissions- und Absorptionsspektren der Salze der Seltenen Erden im festen Zustand. I. Fremdstoffphosphore **82**, 309.
Trumpy, B. Das Rotationsramanspektrum von O_2 bei hohem Druck **84**, 282.
Tschulanovski, W. Die Feinstruktur des metastabilen $^2D^5/_2, ^3/_2$-Terms des Stickstoffatoms **82**, 134.
Tuwim, L. s. Kolhörster, W. **81**, 435; **84**, 629.
Tyrén, Folke s. Svensson, Erik **85**, 257.
Usyskin, I. D. s. Laschkarew, W. E. **85**, 618.
Valentiner, S. und Becker, G. Bemerkung zu unserer Arbeit: „Suszeptibilität und elektrische Leitfähigkeit von Cu-Mn-Legierungen“ **82**, 833.
— — Untersuchungen an Heuslerschen Legierungen **83**, 371.
Vegard, L. Der sichtbare Teil des Nordlichtspektrums **81**, 556.

Veldkamp, J. Einfluß des Gittertypus und der Temperatur auf die Feinstruktur der Röntgenabsorptionskanten. II. **82**, 776.

Venkatesachar, B. Bemerkungen zu der Arbeit von H. Schüler und H. Westmeyer **83**, 275.

— und Subbaraya, T. S. Neutronen und magnetische Kernmomente **85**, 264.

Vogt, K. und Becker, A. Der hydrodynamische Widerstand von Zylindern. **83**, 164.

Volkmann, H. s. Stuart, H. A. **83**, 444, 461.

Voss, H. Untersuchungen über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf die Dielektrizitätskonstante von Argon und Sauerstoff mit einer neuen Resonanzmethode **85**, 172.

—, Wilhelm. Bedingungen für das Auftreten des Ramsauereffektes **83**, 581.

Wait, G. R. Weitere Bemerkungen über das Nicht-Vorhandensein einer Permeabilitätsanomalie des Eisens innerhalb des Wellenlängengebietes von 84 bis 1300 m **83**, 786.

Weiler, J. Berichtigung zu der Arbeit: Die Eigenschwingungen der Gruppe SiO_4 **81**, 424.

Weischedel, Fritz. Zur Diffusion von Metallen in Quecksilber **85**, 29.

Weisskopf, V. Die Streuung des Lichts an angeregten Atomen **85**, 451.

Went, J. J. s. Ornstein, L. S. **82**, 750.

Wenzel, P. s. Beck, G. **84**, 335.

Wessel, W. Über den Elektronenspin und die Theorie des Neutrons **82**, 415.

Westmeyer, H. s. Schüler, H. **81**, 565; **82**, 685; **83**, 270.

Wetthauer, A. s. Müller, C. **85**, 559.

Wick, G. C. Über die Wechselwirkung zwischen Neutronen und Protonen **84**, 799.

— Über das magnetische Moment eines rotierenden Wasserstoffmoleküls **85**, 25.

Wiest, P. Gitterkonstante und Korngröße bei Gold-Silberlegierungen **81**, 121.

Wieth-Knudsen, N. s. Kopfermann, Hans **85**, 353.

Wigner, E. Über die Streuung von Neutronen an Protonen **83**, 253.

Wilhelmy, E. Über die Ionisierung von Edelgasen durch Röntgenstrahlen **83**, 341.

Wolfsohn, G. Untersuchungen über die Dispersion von Gasen und Dämpfen und ihre Darstellung durch die Dispersionstheorie. IV. Dispersion von Quecksilberdampf zwischen 2800 und 1890 Å und Lebensdauer des $Hg\,7p\,^1P_1$-Zustandes **83**, 234.

— Dasselbe. V. Ein Interferometer für Dispersionsmessungen im Schumanngebiet **85**, 366.

Wolodkewitsch, N. Über die elektrische Diffusion der Ionen in Gasen bipolarer Beladung **84**, 593.

Würstlin, F. s. Kast, W. **81**, 581.

Zaycoff, Raschco. Über die Beziehungen zwischen Feld und Materie **82**, 267.

— Zur Erweiterung der Wellenmechanik **83**, 338; II. Mitteilung **84**, 264.

— Integrale Theorie von Feld und Materie **85**, 788.

Zeier, O. s. Edler, H. **84**, 356.

Zeising, O. s. Brodersen, P. H. **81**, 3; **82**, 834.

Ziel, A. van der s. Coster, D. **84**, 304.

Zipprich, Bruno. Über einen Proportionalverstärker zum Nachweis einzelner Korpuskularteilchen **85**, 592.